

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIA

DEPARTAMENTO DE FISICA



**ESTUDIO DE SOLUCIONES SÓLIDAS DE COBRE-CROMO
PRODUCIDAS POR ALEACIÓN MECÁNICA**

KAREM VIVIANA NORIEGA ESPINOZA

SANTIAGO – CHILE

2010

KAREN NORIEGA ESPINOZA
ESTUDIO DE SOLUCIONES SÓLIDAS DE COBRE-CROMO PRODUCIDAS
POR ALEACIÓN MECÁNICA

“Trabajo de graduación presentado a la Facultad de Ciencia, en cumplimiento parcial de los requisitos exigidos para optar al grado de Licenciado en Física Aplicada y al título profesional de Ingeniero Físico”

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
SANTIAGO – CHILE
2010

**ESTUDIO DE SOLUCIONES SÓLIDAS DE COBRE-CROMO PRODUCIDAS
POR ALEACIÓN MECÁNICA**

KAREN NORIEGA ESPINOZA

“Este trabajo de Graduación fue elaborado bajo la supervisión del profesor guía Dr. Alvaro San Martín Ulloa del Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile y ha sido aprobado por los miembros de la Comisión Calificadora

Dr. Alvaro San Martín

Dra. Stella Ordoñez

Dr. Oscar Bustos

Dr. Daniel Serafíni

Director Dpto. de Física

Dedicatoria

A mis seres queridos y en especial...

A mi madre, cuyo esfuerzo fue el pilar fundamental para emprender este proyecto.

A mi padre, de quien admiro su infinita incondicionalidad y apoyo en los momentos más difíciles.

A quienes ya partieron...

Manuel y Luisa

Agradecimientos

Agradezco la confianza que depósito en mí, mi profesor guía Dr. Alvaro San Martín Ulloa.

A la profesora Stella Ordoñez y en general a todo el cuerpo docente del Dpto. de Metalurgia, que de alguna u otra forma contribuyeron para sacar adelante esta investigación.

En especial a Jaime Lisboa y a todo el equipo de la Comisión Chilena de Energía Nuclear, CCHEN, Lo Aguirre, quienes me abrieron sus puertas, me acogieron y facilitaron gran parte del desarrollo de este trabajo.

Y a todos quienes me animaron y fueron de alguna u otra forma partícipes de este proyecto.

Este trabajo fue financiado por la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica, Conicyt, proyecto 1030653 a cargo del Dr. Vicente Martínez Celada.

Tabla de Contenidos

Indice de Tablas	xii
Indice de Ilustraciones	xiv
Resumen	xvii
Capítulo 1 Introducción	1
Capítulo 2 Marco Teórico	5
2.1 Variables involucradas en el Aleado Mecánico	5
2.1.1 Tipo de molino	6
2.1.1.1 Molino Atritor	6
2.1.1.2 Molino SPEX	7
2.1.1.3 Molino Planetario	8
2.1.2 Contenedor del molino	10
2.1.3 Velocidad de operación del molino y temperatura de la molienda	10
2.1.4 Tiempo de molienda	11
2.1.5 Naturaleza y tamaño de los medios de molienda	11
2.1.6 Razón en peso bolas/polvo	12
2.1.7 Atmósfera de molienda	13
2.1.8 Agentes de control del proceso	13

2.2	Efecto de la razón de velocidad del molino planetario	14
2.2.1	Estado caótico	15
2.2.2	Estado de impacto y fricción	16
2.2.3	Estado de fricción	16
2.3	Antecedentes del Cobre y del Cromo	17
2.3.1	El Cobre y sus propiedades	17
2.3.1.1	El Cobre	17
2.3.1.2	Conductividad eléctrica	18
2.3.1.3	Características mecánicas	19
2.3.1.4	Variación de las propiedades mecánicas con la temperatura	21
2.3.1.5	Influencia de los elementos de aleación	23
2.3.2	El Cromo	24
2.3.3	Aleaciones Cobre-Cromo	25
2.4	Difracción de rayos X por una muestra cristalina	27
2.4.1	Nociones básicas de difracción de polvos	27
2.4.2	Ley de Bragg	28
2.4.3	Correcciones a la forma e intensidad de los máximos de difracción	29
2.4.3.1	Ensanchamiento instrumental	30

2.4.3.1.1	Efecto de la Radiación de Fondo	30
2.4.3.1.2	Corrección de Rachinger	31
2.4.3.1.3	Corrección de Stokes	33
2.4.3.2	Ensanchamiento debido a la muestra	34
2.4.3.2.1	Ensanchamiento por tamaño	36
2.4.3.2.2	Ensanchamiento por tensión	36
2.4.3.2.3	Ensanchamiento por gradientes de concentración	37
2.4.3.2.4	Ensanchamiento por falla de apilamiento y macla	37
2.4.4	Aspectos físicos de una red FCC	38
2.4.4.1	Sistemas de deslizamiento	38
2.4.4.2	Dislocaciones	39
2.4.4.3	Falla de apilamiento y macla	42
2.4.4.4	Deformación anisotrópica	44
2.4.5	Metodologías de cálculo	48

2.4.5.1	Método del patrón interno	48
2.4.5.2	Extrapolación de mínimos cuadrados de Cohen para el cálculo del parámetro reticular	48
2.4.5.3	Modelo de M. S. Paterson para el cálculo de la probabilidad de falla de apilamiento	50
2.4.5.4	Método de Williamson-Hall	53
2.4.5.5	Método de Fourier de Warren y Averbach	54
2.4.5.6	Parámetro y densidad de dislocaciones	59
2.4.5.7	Energía de falla de apilamiento	60
2.5	Caracterización mecánica: Microdureza de los polvos	62
2.6	Consolidación de los polvos AM	64
2.6.1	Extrusión	64
2.6.2	Tipos de extrusión	64
2.6.3	Extrusión directa	65
2.6.4	Extrusión en caliente	66
Capítulo 3	Desarrollo experimental	67
3.1	Producción de la aleación Cu-Cr	67
3.1.1	Equipos de carga y molienda	67
3.1.2	Materias primas	70

3.1.3	Agentes de control del proceso	70
3.1.3.1	Molienda en seco	71
3.1.3.2	Etanol	75
3.1.3.3	Ácido esteárico	75
3.2	Caracterización mecánica	78
3.3	Extrusión de la aleación Cu-Cr	78
3.2.1	Análisis de la extrusión directa	78
3.2.2	Etapas de la extrusión	83
3.2.2.1	Compactación del polvo	83
3.2.2.2	Lubricación de la matriz	84
3.2.2.3	Encapsulamiento del polvo	85
3.2.2.4	Calentamiento del cilindro de cobre	86
3.2.2.5	Extracción de la probeta	87
Capítulo 4	Resultados y Discusión	89
4.1	Análisis microestructural de la aleación Cu-Cr	89
4.1.1	Equipo de difracción de rayos X	90
4.1.2	Ajuste de los máximos de difracción	90
4.1.3	Aplicación de las metodologías de cálculo	93

4.1.3.1	Cálculo de la cantidad de Cr que ingresa en solución	93
4.1.3.2	Determinación de la variación del parámetro reticular del cobre	97
4.1.3.3	Determinación del valor promedio de microdeformación	103
4.1.3.4	Determinación del tamaño promedio de partícula	106
4.1.3.5	Efecto de la acción del molino Planetario sobre la microdeformación y el tamaño de partícula	108
4.1.3.6	Efecto de los factores de contraste sobre la microdeformación y el tamaño de partícula	110
4.1.3.7	Densidad de dislocaciones	116
4.1.3.8	Cálculo de la distancia media entre dislocaciones	117
4.1.3.9	Cálculo de la probabilidad de falla de apilamiento	119
4.1.3.10	Refinamiento estructural y Energía de falla de apilamiento	120
4.2	Microdureza de la muestra de polvo	123
Capítulo 5	Conclusiones	125
	Referencias	127
	Anexo A: Plano de la matriz de extrusión	128

Indice de Tablas

2.1	Conductividades eléctricas y térmicas relativas de los diferentes metales respecto al Cu.	19
2.2	Propiedades mecánicas del cobre puro.	20
2.3	Propiedades mecánicas del cobre puro endurecido por acritud.	21
2.4	Comportamiento mecánico del cobre puro sin oxígeno.	21
2.5	Efecto de la adición de soluto sobre la conductividad eléctrica del cobre recocido.	24
2.6	Antecedentes del Diagrama de fases del sistema Cromo-Cobre.	26
2.7	Constantes elásticas para el cobre en GPa y su correspondiente vector de Burgers.	46
2.8	Factores de contraste para el cobre deformado.	47
2.9	Componentes de los planos para las distintas reflexiones en la estructura FCC.	52
3.1	Ejemplo de algunos ACP usados en AM.	71
3.2	Propiedades típicas de los ACPs.	76
3.3	Cálculos para la extrusión	82
4.1	Porcentaje de Cr que ingresa en solución en función del tiempo de molienda.	96
4.2	Concentración inicial y final de la mezcla para la molienda.	96
4.3	Comparación de los valores medios de longitud de columna y cristalito, superficial y volumétrico respectivamente, como función del tiempo de molienda para una aleación Cu – 3%pesoCr .	115

- 4.4** Comparación de los valores medios de longitud de columna y 115
cristalito, superficial y volumétrico respectivamente, como
función de la concentración para una aleación con 8 h de
molienda.

Indice de Ilustraciones

2.1	Esquema de vista superior de un molino planetario de cuatro contenedores.	8
2.2	Movimiento de las bolas a diferentes velocidades de rotación, R.	15
2.3	Evolución de las características mecánicas, R y A, en función de la temperatura para el cobre HC tenaz con 35% acritud.	22
2.4	Temperatura de recristalización del cobre en función de los elementos de aleación y la cantidad de adición	22
2.5	Influencia de las adiciones sobre la conductividad del cobre recocido.	23
2.6	Diagrama de fases del sistema Cromo-Cobre.	26
2.7	Perfil ilustrativo de la corrección de Rachinger.	32
2.8	Formación de la estructura cristalina FCC por apilamiento de planos de empaquetamiento compacto de átomos.	38
2.9	Tipos de dislocación en la red FCC.	40
2.10	Formación de una macla. Distribución de los planos en una falla de apilamiento y en una macla.	44
2.11	Distribución de probabilidad para el desplazamiento de los planos en la estructura FCC para el caso de una falla de apilamiento y una macla.	51
2.12	Representación de un cristal en términos de columnas de la celda unidad a lo largo de la dirección \bar{a}_3 .	55
2.13	Marcador característico microdurómetro Vickers.	63
2.14	Extrusión directa	65
3.1	Izquierda, molino planetario Fritsch Pulverisette 5.	68
3.2	Cámara de guantes Nitrogen Dry Box 850-NB.	69

3.3	Molienda Cu-3%pesoCr , bola de $\varnothing 12.7 \text{ mm}$.	72
3.4	Molienda Cu-3%pesoCr , bola de $\varnothing 6.3 \text{ mm}$.	74
3.5	Molienda Cu-3%pesoCr , bola de $\varnothing 8 \text{ mm}$ y 40 h de molienda. Comparación entre una bola libre de material y una bola cubierta de polvo aglomerado.	77
3.6	Gráfica típica de la presión del pisón contra la carrera de extrusión.	79
3.7	Prensa uniaxial de acción directa de 100 Ton .	83
3.8	Prensa de compactación y muestra compactada.	84
3.9	Can, cilindro de extracción de aire de $\varnothing \frac{1}{4}$ ' (6.35 mm) y can sellado al vacío.	85
3.10	Encapsulamiento de la muestra.	85
3.11	Mufla y funda calefactora.	86
3.12	Instante en que se introduce el can al interior de la matriz.	87
3.13	Extracción de la probeta	88
4.1	Equipo de difracción Shimadzu XRD-6000	90
4.2	Forma de pico típica para el perfil de difracción gaussiana.	92
4.3	Ajuste gaussiano para una muestra de Cu-8%pesoCr y 0.5 h de molienda.	92
4.4	Relación de intensidades del Cr y del Mo.	94
4.5	Curva de calibración para el análisis cuantitativo del Cr, con Mo como patrón interno como función de la concentración de Cr.	95
4.6	Determinación del parámetro reticular como función del tiempo de molienda para dos concentraciones distintas.	98
4.7	Variación del parámetro reticular con el porcentaje de Cr en solución.	100
4.8	Perfil de difracción para la reflexión (111) del cobre y (110)	101

	del cromo, en el caso de la aleación Cu-5%pesoCr	
4.9	Gráfico para la determinación de la deformación promedio para una muestra de Cu-3%pesoCr y 8 h de molienda.	104
4.10	Variación de la microdeformación con el tiempo de molienda. Aleación Cu-3%pesoCr .	106
4.11	Determinación del dominio cristalino como función del tiempo de molienda.	107
4.12	Equilibrio entre soldadura y fractura	108
4.13	Contenedor con cilindro de plasticina en su centro antes y después de la rotación.	110
4.14	Gráfico Williamson-Hall para una muestra de Cu-3%pesoCr y 0.5 h de molienda.	111
4.15	Ajuste de las reflexiones para una muestra Cu-3%pesoCr y 8 h de molienda.	113
4.16	Tamaño de partícula en función de la columna perpendicular a los planos de reflexión. Molienda Cu-3%pesoCr , 16 h .	114
4.17	Densidad de dislocaciones como función del inverso del tamaño de cristalito volumétrico promedio	117
4.18	Evolución de la distancia media entre dislocaciones en función del tiempo de molienda y la concentración.	118
4.19	Variación de la probabilidad de falla de apilamiento con el tiempo de molienda.	119
4.20	Diagrama de la energía de falla de apilamiento y su dependencia con el tiempo de molienda y con la concentración.	120
4.21	Microdureza Vickers para la aleación Cu-3%pesoCr y Cu-8%pesoCr .	123

Resumen

El presente trabajo tiene como objetivo fundamental el explicar a través de mecanismos atomísticos los procesos que ocurren en la aleación mecánica de mezclas de cobre y cromo y su posterior consolidación vía extrusión en caliente.

En este contexto las aleaciones base cobre estudiadas fueron preparadas con 3, 5, 8 y 15% en peso de cromo. La molienda mecánica se realizó en un molino Fritsch Pulverisette 5 a una velocidad de rotación de 350 rpm . Con el fin de prevenir la oxidación, las mezclas de polvos metálicos de cobre y cromo fueron realizadas en atmósfera controlada de argón. Se utilizó una razón de carga (RC) de 10 y los tiempos de molienda estudiados variaron de 0,5 a 32 horas.

Las propiedades de la nueva aleación fueron estudiadas bajo la técnica de difracción de rayos X. Los parámetros: tamaño de grano, microdeformación, probabilidad de falla de apilamiento, energía de falla de apilamiento y densidad de dislocaciones como función del tiempo de molienda y la concentración fueron estudiadas con la metodología de Warren-Averbach modificada.

Capítulo 1

Introducción

Con el crecimiento de la tecnología, hoy en día, se requieren materiales de alta conductividad eléctrica o térmica, en combinación con una alta resistencia mecánica, para diversas aplicaciones. Por su buena conductividad térmica y eléctrica, las aleaciones base cobre parecen adecuadas para satisfacer estos requerimientos. Sin embargo, las aleaciones base cobre de alta resistencia tradicionales, endurecidas por precipitación, no son apropiadas para este uso: en efecto, los precipitados coalescen o se disuelven a altas temperaturas. Por ello se ha vuelto necesaria la investigación de aleaciones con elementos estables, insolubles y de baja difusividad. La efectividad de estos elementos aleantes sobre la resistencia mecánica a altas temperaturas, depende fuertemente del proceso de manufactura empleado. Entre estos procesos destaca el Aleado Mecánico.

El Aleado Mecánico (AM) es una técnica de procesamiento de polvos que permite la producción de material homogéneo a partir de una mezcla de polvos elementales. John Benjamín y sus colegas, en el Laboratorio de Investigación Paul D. Merica de la Compañía Internacional de Níquel (INCO), desarrollaron

dicha técnica alrededor de 1966. Esta metodología fue el resultado de una larga investigación que pretendía producir una superaleación base níquel para ser aplicada en turbinas de gas y que pretendía producir una aleación que combinase un reforzamiento por dispersión de óxidos con un endurecimiento por precipitación de la fase γ .

El AM es un procedimiento desarrollado fuera del equilibrio, cuyo propósito central es sintetizar los materiales a través de la energización. La energización obliga a que el material en cuestión pase a un estado de no equilibrio o metaestable por medio de la acumulación de energía mecánica por deformación plástica. Se ha demostrado que estos materiales cuentan con importantes características físicas y mecánicas en comparación con los materiales obtenidos a partir de procesos convencionales de fusión y solidificación [42,53].

En términos generales, el AM constituye un proceso de molienda en estado sólido que induce una serie de cambios a nivel atómico en los elementos aleantes. El proceso es llevado a cabo en molinos de bolas de alta energía. Las partículas al ser atrapadas entre los medios mecánicos en colisión experimentan una severa deformación plástica, su soldadura en frío y la fractura. La repetición de tales eventos origina una cantidad de defectos cristalinos y microdeformación que aumentan hasta un valor límite produciéndose el consecuente refinamiento microestructural.

Algunas características interesantes en los productos resultantes de este proceso, son por ejemplo, un tamaño de grano o de cristalito extremadamente fino, del orden de algunas decenas de nanómetros, un tamaño de partícula de polvo bastante homogéneo, una alta dureza de las partículas de polvos aleados, una alta homogeneidad en la composición química de los polvos aleados y la frecuente presencia de cantidades substanciales de elementos como oxígeno y nitrógeno; sin que necesariamente estos elementos se encuentren en combinación química con los elementos de los polvos originales. Además dicho proceso entrega la ventaja de producir aleaciones de elementos con puntos de fusión marcadamente diferente o de elementos fácilmente volátiles.

El AM es particularmente adecuado en aquellas aplicaciones que requieren de alta temperatura. Algunos productos comercializados y preparados por aleación mecánica incluyen aleaciones base hierro MA 956, aleaciones base aluminio MA 952 y aleaciones base níquel MA 754 y MA 6000, éstas últimas dos empleadas en usos aeroespaciales.

Los resultados obtenidos a partir del estudio de la microestructura y de las propiedades mecánicas contribuirán –sin duda- a esclarecer aspectos básicos del proceso de AM, y con ello ampliar la aplicación tecnológica de este importante proceso a la producción de nuevos materiales.

El objetivo principal del presente trabajo es la producción de la aleación Cu–Cr dentro de un rango de composición donde el diagrama de fase de equilibrio reporta a este sistema como insoluble. Este trabajo se plantea bajo los siguientes supuestos:

1. La molienda mecánica realizada en molino planetario y considerado un molino de alta energía, provee la energía necesaria para aumentar la solubilidad del sistema Cu-Cr .
2. El aumento de solubilidad permite la total absorción del elemento soluto Cr en la matriz de cobre, lo que da como resultado una mayor dureza en el material final.
3. La molienda mecánica promueve el refinamiento microestructural hasta escala nanométrica.

La primera etapa de este trabajo se aboca a la producción de la aleación Cu–Cr , con diferentes tiempos de molienda y concentración. En la segunda etapa se realizó un estudio detallado de la microestructura a través de la técnica de difracción de rayos X. El cuarto punto involucra la consolidación de los polvos vía extrusión en caliente. La cuarta y última etapa conlleva la caracterización mecánica del material obtenido. Se analizó la dureza del material previa consolidación de la aleación.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1 Variables involucradas en el Aleado Mecánico

El AM es un proceso complejo que involucra la optimización de un gran número de variables, con el fin de obtener la fase y/o microestructura deseada. Algunos de estos parámetros tienen un efecto determinante en la constitución del producto final y no son completamente excluyentes. Por ejemplo, el tiempo óptimo de molienda depende del tipo de molino, tamaño de los medios de molienda, temperatura de la molienda, etc. Estos parámetros son:

1. Tipo de molino
2. Contenedor del molino
3. Velocidad de operación del molino y temperatura de molienda
4. Tiempo de molienda
5. Naturaleza y tamaño de los medios de molienda
6. Razón de carga en peso bolas/polvo
7. Atmósfera de molienda
8. Agentes de control del proceso

2.1.1 Tipo de molino

Los molinos difieren en su capacidad, velocidad de operación y su habilidad para controlar la variación de temperatura que pueda sufrir la mezcla, además de minimizar la contaminación de los polvos durante el proceso. Entre los más conocidos tenemos: Atritor, Planetario y SPEX, los cuales se encuentran disponibles comercialmente. En general, a escala de laboratorio se prefieren los dos últimos, que involucran mayor energía transferida durante la molienda; sin embargo, por capacidad, el atritor es el más conveniente. En la siguiente sección se describe brevemente las principales características de cada uno de éstos, pero dejaremos para el final el molino planetario por ser éste el objeto de la investigación.

2.1.1.1 Molino Atritor

Este molino fue inventado por Szegvari en 1922 para aplicaciones en la industria química y desde la década de los años 70', ha sido desarrollado como un exitoso equipo para fabricación, mediante AM, de nuevas aleaciones, intermetálicos, cerámicos, amorfos y materiales compuestos. El atritor es un molino vertical y está provisto de un eje central el cual dispone de varios brazos radiales o impulsores, que actúan, al igual que las bolas, como cuerpos

moledores. Las velocidades de rotación normal del eje en un molino atritor de laboratorio son de 100 - 300 rpm, las que permiten que los medios de molienda alcancen velocidades del orden de 0,5 m/s con una frecuencia de impacto relativamente baja, razón por la cual, este tipo de molinos es referido como “de baja energía”. Requieren refrigeración debido a la gran cantidad de calor generada. Indiscutiblemente, la mayor ventaja de este tipo de molinos radica en su capacidad, la que supera enormemente la de los molinos de alta energía, la cual puede ir de 1 – 50 Kg [1].

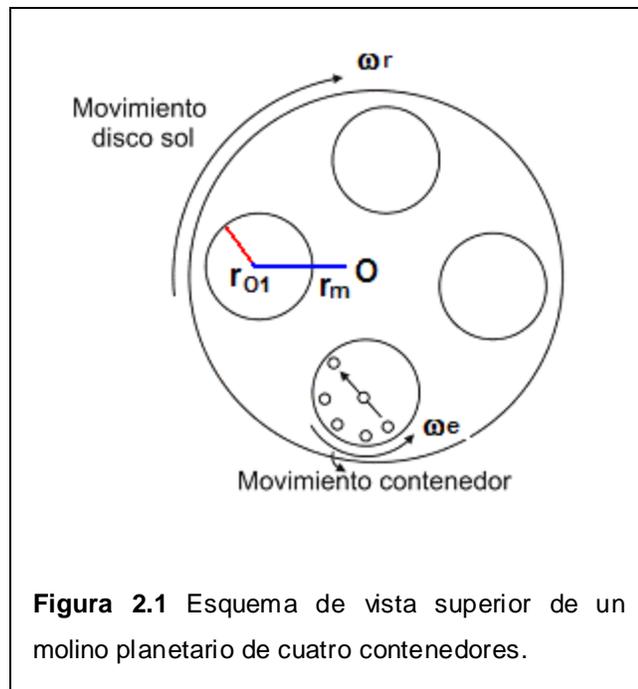
2.1.1.2 Molino SPEX

Este molino es del tipo vibratorio donde la carga – bolas y polvo – es agitada en tres direcciones mutuamente perpendiculares con velocidades superiores a las 720 rpm, que permiten a los medios moledores alcanzar velocidades del orden de 5 m/s. Se caracteriza por otorgar una molienda más energética que los molinos tipo atritor y planetario, debe su nombre a su fabricante SPEX Cert Prep Metuchen N.J y es, junto al planetario, el de mayor empleo a escala de laboratorio, pero tiene una desventaja, su capacidad la cual puede llegar en los mejores casos en los equipos de dos contenedores a 40 g [1].

2.1.1.3

Molino Planetario

El movimiento del molino planetario involucra la rotación de los recipientes alrededor de un eje, análogo a la rotación de la Tierra alrededor del Sol, más la rotación de cada contenedor en torno a su propio eje de giro. Los cuatro contenedores de radio r ubicados en el disco de giro rotan alrededor del punto O con velocidad angular ω_e , como muestra la Figura 2.1, mientras que cada contenedor gira en torno al punto o_1 , que se encuentra a una distancia r_m del punto O , con una velocidad angular ω_r , en dirección opuesta a ω_e .



La fuerza centrífuga causada por la rotación del disco de giro y la rotación autónoma de los recipientes, actúan sobre la carga que se encuentra en el interior del recipiente. Debido a que la dirección de rotación del disco de giro y los recipientes son opuestas, las fuerzas centrífugas están alternadamente sincronizadas. De esta manera, tanto los medios de molienda como la carga, ruedan por las paredes interiores del contenedor (efecto fricción), siendo elevadas y expulsadas libremente a través de éste a altas velocidades y chocando con la pared interior opuesta. El impacto, se ve intensificado considerablemente cuando las bolas chocan unas contra otras. Dependiendo de la velocidad de trabajo del molino, los medios de molienda pueden alcanzar una fuerza centrífuga efectiva que alcanza valores superiores a 20 veces la aceleración que experimentan las bolas en el interior del contenedor.

La energía de impacto de los medios de molienda cambia debido a la alteración de la velocidad de rotación del disco de giro. Este tipo de molino no sólo es ventajoso por la alta energía de impacto que se obtiene sino también por la alta frecuencia de impacto lo que minimiza los tiempos de molienda. Sin embargo se debe hacer notar que debido a la alta frecuencia de impactos, la temperatura del contenedor puede alcanzar alrededor de los $395K$ en una molienda de sólo 30 a 60 min .

2.1.2 Contenedor del molino

El material usado en la fabricación del contenedor es también un factor determinante debido al constante impacto que sufren los medios de molienda con las paredes del recipiente. Debido a esto parte de este material puede ser extraído del contenedor e incorporado a los polvos. Esto podría contaminar o alterar la química de los polvos. La contaminación podría ser controlada si los materiales, tanto del contenedor y los medios de molienda, fueran los mismos.

2.1.3 Velocidad de operación del molino y temperatura de la molienda

Estas dos variables están directamente relacionadas. Debido a la velocidad de operación con la que cuenta el molino, la temperatura del contenedor puede alcanzar un valor alto. Esto puede constituir una ventaja en los casos donde se requiera fenómenos de difusión para promover la homogeneización y/o la aleación de los polvos. Pero en algunos casos, este incremento de temperatura puede ser una desventaja, ya que esta última variable puede acelerar los procesos de transformación y desembocar en la descomposición de soluciones sólidas supersaturadas u otras fases metaestables formadas durante la molienda. Además, la alta temperatura generada durante la molienda puede

contaminar los polvos. Ha sido reportado que durante la formación nanocrystalina, el tamaño de cristalito promedio aumenta mientras que la deformación disminuye a altas intensidades de molienda debido a un aumento de la recristalización dinámica.

2.1.4 Tiempo de molienda

El tiempo de molienda es uno de los más importantes parámetros a considerar. Normalmente el tiempo se elige según se logre un estado balanceado entre los procesos de fractura y soldadura en frío de las partículas de polvo. El tiempo requerido variará dependiendo del tipo de molino usado, la intensidad de molienda, la razón de bolas/polvo y la temperatura de la molienda. Pero se debe tener presente que el nivel de contaminación aumenta junto a la aparición de fases indeseables, cuando el tiempo de molienda sobrepasa el tiempo requerido [2].

2.1.5 Naturaleza y tamaño de los medios de molienda

Con el fin de minimizar la contaminación de los polvos, los medios de molienda deben ser del mismo material del contenedor.

Ha sido reportado que la constitución final de los polvos es función de los medios de molienda utilizados. En general podemos decir, que una bola grande y de alta densidad es útil para transferir una mayor energía de impacto a las partículas de polvo debido a su peso. Por su lado, un tamaño de bolas pequeño originaría una intensa fricción entre los medios de molienda y los polvos, promoviendo la formación de fases amorfas. En efecto, estudios han confirmado que condiciones de molienda “suaves” (bolas pequeñas, baja energía y baja razón de bolas/polvo) dan como resultado amorfización o formación de fases metaestables. Bolas de dimensiones mayores originarían compuestos cristalinos estables.

2.1.6 Razón en peso bolas/polvo

La razón en peso bolas/polvo o razón de carga, denotado en el resto del trabajo como RC, tiene un efecto significativo en el tiempo requerido para lograr una fase particular una vez iniciado el AM. En general una RC alta acelera el proceso de aleado mecánico. Esto debido a que el número de colisiones por unidad de tiempo aumenta y consecuentemente más energía es transferida a las partículas de polvo, haciendo más rápido el proceso.

2.1.7

Atmósfera de molienda

El mayor efecto de la atmósfera de molienda es la contaminación de los polvos. Así los polvos son molidos en contenedores a los que se les ha evacuado el aire y en su lugar se le ha introducido gases inertes como argón o helio. Se ha encontrado que el nitrógeno reacciona con ciertos polvos metálicos y consecuentemente no se recomienda para prevenir la contaminación durante la molienda, a menos que se requiera producir nitruros. Además el tipo de atmósfera empleada durante la molienda, podría también tener un efecto en la naturaleza de la fase final [3].

2.1.8

Agentes de control del proceso

La condición esencial para la aleación mecánica es el balance entre la soldadura en frío y la fractura de las partículas de polvos. Debido a la alta ductilidad que presentan algunos materiales este balance no siempre se logra. Para reducir la excesiva soldadura en frío y promover la fractura, se hace necesario modificar la superficie de las partículas que deforman, introduciendo en la mezcla un material orgánico apropiado que impida el limpio contacto metal-metal necesario para la soldadura en frío [4]. Agentes y lubricantes, conocidos generalmente como agentes de control del proceso (ACP) son

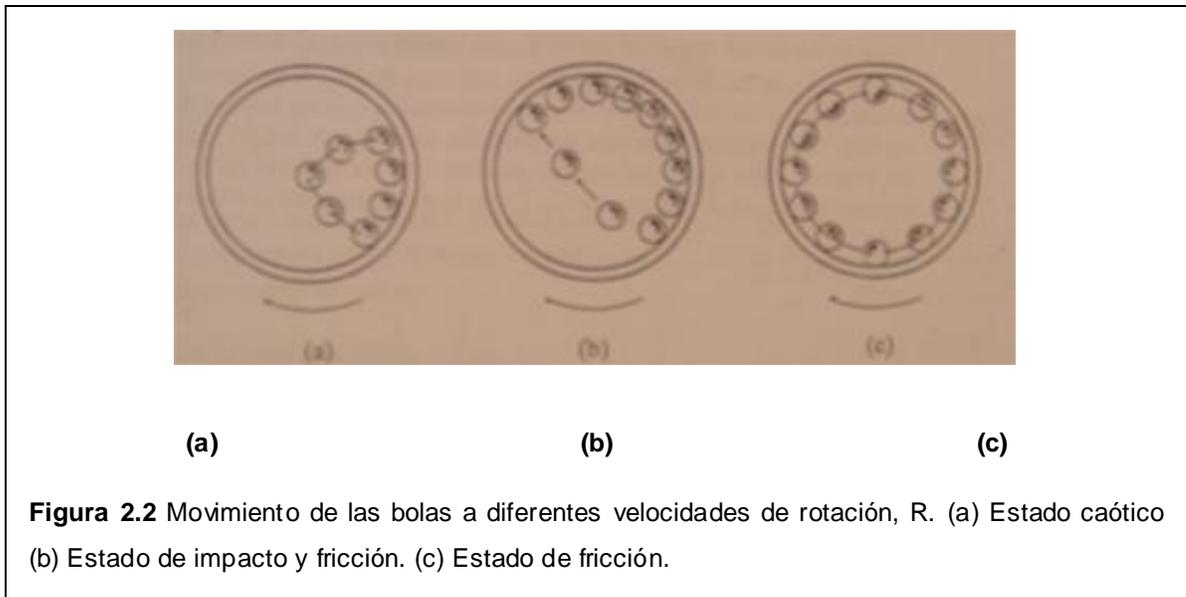
adicionados a la mezcla de polvo durante la molienda. Los ACPs pueden ser sólidos, líquidos o gases. El ACP es absorbido por la superficie de las partículas de polvo, minimiza la soldadura en frío entre las partículas de polvo y por ende, inhibe la aglomeración, por disminución de la tensión superficial de los materiales sólidos.

Ya que la energía requerida para el proceso físico de reducción de tamaño de las partículas depende de la energía superficial específica, una reducción de ésta se traduce en tiempos más cortos de molienda y/o la obtención de polvos más finos. Así, el uso de los ACPs se vuelve necesario. La efectividad de un ACP depende de su reactividad con el metal a ser molido.

2.2 Efecto de la razón de velocidad del molino planetario

Tanto el desprendimiento como la posición de impacto son funciones del tamaño del contenedor, de la posición del contenedor en el disco de giro y de la razón de velocidad de rotación R . La velocidad de rotación es la razón entre las velocidades angulares ω_e y ω_r . Basado en la trayectoria que siguen las bolas, el movimiento de éstas puede ser clasificado en tres estados, dependiendo de

la variación de R , estado caótico, estado de impacto y fricción y estado de fricción, los que se presentan en la Figura 2.2 (a), (b) y (c) respectivamente [5].



2.2.1 Estado caótico ($R < R_{\text{límite}}$)

A esta razón de velocidad, el disco de giro rota más rápido que el contenedor. Como resultado de ello las bolas tocan la pared del contenedor inmediatamente después de que éstas se desprenden produciéndose un caos tal, que el efecto de impacto sobre la pared del contenedor llega a ser insignificante. Ya que la energía de impacto de las bolas es demasiado baja, cualquier valor de R menor que $R_{\text{límite}}$ (razón de velocidad de rotación límite del contenedor) puede no tener efecto en la molienda.

2.2.2 Estado de impacto y fricción ($R_{\text{límite}} \leq R \leq R_{\text{crítico}}$)

En este estado la energía al momento del impacto puede ser resuelta en dos componentes, la componente normal, que se relaciona con la energía de impacto efectiva transferida a la carga, y la componente tangencial, producto de la energía por fricción.

2.2.3 Estado de fricción ($R > R_{\text{crítico}}$)

Para razones de velocidad mayores que $R_{\text{crítica}}$, la fuerza resultante experimentada por la bola no apunta hacia el interior del contenedor. El modelo plantea que las bolas se mantendrán siempre adheridas a la pared del contenedor. La práctica muestra que las interacciones entre las bolas y la pared del contenedor ocurrirán cuando las bolas resbalen de la superficie del contenedor, aún cuando éstas sólo experimenten fricción.

2.3 Antecedentes del Cobre y del Cromo

2.3.1 El Cobre y sus propiedades

El Cobre constituye históricamente el primer metal que fue trabajado industrialmente por el hombre. Con él tiene principio la edad de los metales y, con éstos, el principio del desarrollo tecnológico. Es en esta área donde se le exigen sus buenas cualidades como conductor eléctrico y térmico en compromiso con ciertos niveles de resistencia mecánica y de resistencia a la corrosión en ciertos medios.

2.3.1.1 El Cobre

El Cobre, metal clasificado químicamente en el grupo IB de la tabla periódica con un número atómico de 29, no es alotrópico y cristaliza únicamente en el sistema cúbico centrado en las caras (*FCC*) con un parámetro reticular $a = 3.6146 \text{ \AA}$ a 25°C [6]. Como es característico en este tipo de red, el sistema de deslizamiento más importante lo constituye la dirección $1,0,1$ en el plano cristalográfico $1,1,1$.

La densidad del cobre puro es algo mayor a la del hierro ($8.93 \frac{g}{cm^3}$ a $20^\circ C$), mientras que el punto de fusión es algo inferior a la de éste último, $1084.88^\circ C$.

La composición del cobre sin alear, nombre más correcto que el de cobre puro, viene forzada por las características de los procesos de obtención del mismo a partir de los minerales.

Entre las características físicas del cobre destacables frente a otros metales están la conductividad eléctrica y térmica además de su resistencia a la corrosión.

2.3.1.2 Conductividad eléctrica

Después de la plata el cobre es el mejor conductor de la electricidad. La norma establece que el patrón de cobre recocido para uso eléctrico posee a $20^\circ C$, una conductividad eléctrica de $58 \frac{mm^2}{\Omega \cdot m}$ y una resistividad eléctrica de $0.017241 \frac{\Omega \cdot mm^2}{m}$. A este último valor se le asignó una conductividad eléctrica de 100% IACS (International Annealed Cooper). A toda aleación de cobre con una conductividad mayor que 100% IACS se le denomina de alta conductividad (HC, por sus siglas inglesas). El coeficiente de variación de la resistividad con la

temperatura, a 20°C es de $0.00393 \frac{1}{^{\circ}\text{C}}$. El cobre de alta pureza cuenta con un valor de conductividad eléctrica (volumétrica) de 103.06 % IACS [6].

Tabla 2.1. Conductividades eléctricas y térmicas relativas de los diferentes metales respecto al Cu (100%) [7].

Metal	Conductividad relativa	
	Eléctrica	Térmica
Ag	106%	108%
Au	72%	76%
Al	62%	56%
Mg	39%	41%
Aceros	13-17%	13-17%
K	3.6%	16.2%

2.3.1.3 Características mecánicas

La característica más diferenciada del cobre con respecto al acero es su excelente capacidad de deformación, lo que se traduce en un gran alargamiento proporcional de rotura en estado recocido, incluso en estado de acritud, y un importante intervalo entre el límite elástico y la carga de rotura (se entiende por acritud el aumento en la dureza, fragilidad y resistencia del metal como consecuencia de su forjado en frío) Para el cobre puro las propiedades en estado bruto de colada y en estado forjado son parecidas, a condición de que las piezas moldeadas sean compactas y tengan grano fino se pueden citar las siguientes cifras:

Tabla 2.2. Propiedades mecánicas del cobre puro [7].

	Recocido	Estirado en frío
Resistencia a la tracción	209 MPa	344 MPa
Límite elástico	33.3 MPa	333.4 MPa
Elongación	60%	14%
Reducción de área	92%	88%
Dureza		37 HRB
Razón de Poisson	0.343	0.54
Exponente de endurecimiento por deformación en frío	0.54	
Módulo de torsión	425 – 500 MPa	

El módulo de elasticidad, es difícil de determinar en estado de recocido debido al valor muy pequeño del límite elástico en este estado. En estado de acritud es de 1290 MPa.

Puesto que el cobre no es alotrópico, sus posibilidades de endurecimiento quedan muy disminuidas. La ductilidad del cobre le permite sufrir deformaciones muy importantes para todos los procedimientos de deformación en frío. En estado puro, la deformación por acritud es el mecanismo más común para mejorar las características mecánicas del cobre. Además, la curva de acritud es sensiblemente la misma para todos los procedimientos de deformación: laminación, estirado, etc. Valores típicos del endurecimiento máximo por acritud son los siguientes:

Tabla 2.3. Propiedades mecánicas del cobre puro endurecido por acritud [7].

Resistencia a la tracción	440 MPa
Límite elástico	295 MPa
Elongación	7%

2.3.1.4 Variación de las propiedades mecánicas con la temperatura

A bajas temperaturas el cobre no presenta fragilidad alguna, evolucionando sus propiedades como se indica a continuación para un cobre puro sin oxígeno (alambre de 0.6mm)

Tabla 2.4. Comportamiento mecánico del cobre puro sin oxígeno [7].

Temperatura °C	25	-40	-120	-180
<i>R</i> MPa	215	225	275	393
% <i>E</i>	48	47	45	58

La resiliencia mantiene sus valores para cualquier temperatura, no existiendo temperatura de transición dúctil-frágil.

En caliente, las propiedades de resistencia a la deformación del cobre puro descienden rápidamente por encima de los 100°C, mientras que la capacidad de deformación permanece elevada hasta el punto de fusión. En la Figura 2.3 se muestra la evolución de las propiedades mecánicas en función de la temperatura para el cobre HC tenaz con un 35% de acritud. Se observa un gran

ablandamiento para temperaturas superiores a 100°C. Esta pérdida se debe a la recristalización del material.

En general todos los elementos de aleación aumentan la temperatura de recristalización del cobre, lo que se cuantifica en la Figura 2.4 para diferentes composiciones.

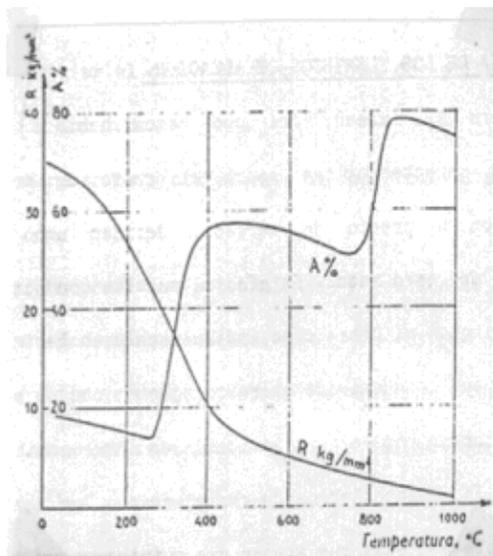


Figura 2.3 Evolución de las características mecánicas, R y A, en función de la temperatura para el cobre HC tenaz con 35% acritud [7].

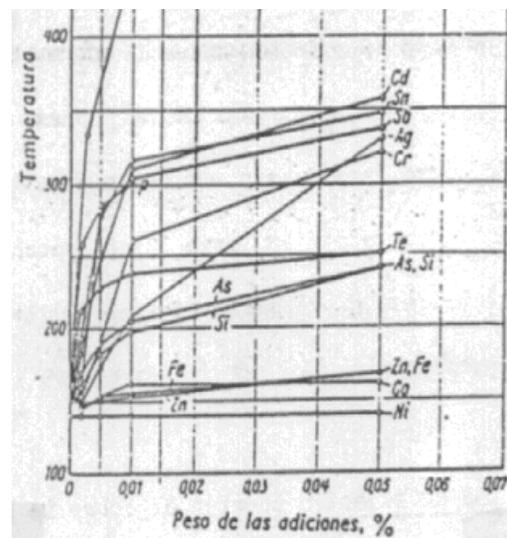


Figura 2.4 Temperatura de recristalización del cobre en función de los elementos de aleación y la cantidad de adición [7].

2.3.1.6

Influencia de los elementos de aleación

Muchas de las aplicaciones del cobre requieren un mínimo de características mecánicas que, por lo general no son fáciles de conseguir si el cobre se haya en ausencia de algún elemento de aleación.

Los elementos de aleación aportan al cobre la posibilidad de mejora de sus propiedades mecánicas pero sacrifican la buena conductividad eléctrica y térmica.

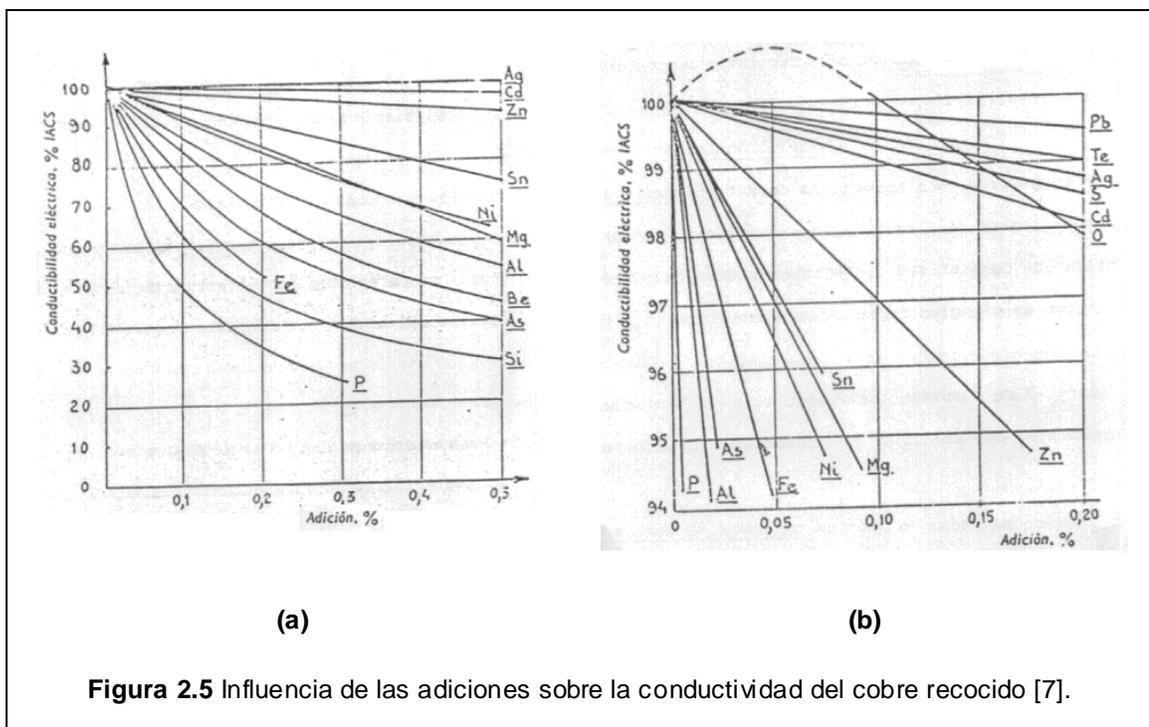


Figura 2.5 Influencia de las adiciones sobre la conductividad del cobre recocido [7].

En la Figura 2.5 se muestra la variación de la conductividad en función del porcentaje de adición de soluto. Se comprueba la existencia de los siguientes grupos:

Tabla 2.5. Efecto de la adición de soluto sobre la conductividad eléctrica del cobre recocido [7].

Grupo	Efecto
O, Pb, S, Te, Se, Ag	Afectan muy poco la conductividad
Cd	Afecta poco la conductividad
Zn, Sn, Mg, Ni	La alteran sensiblemente
Fe, As, Al, P	La alteran de manera muy importante

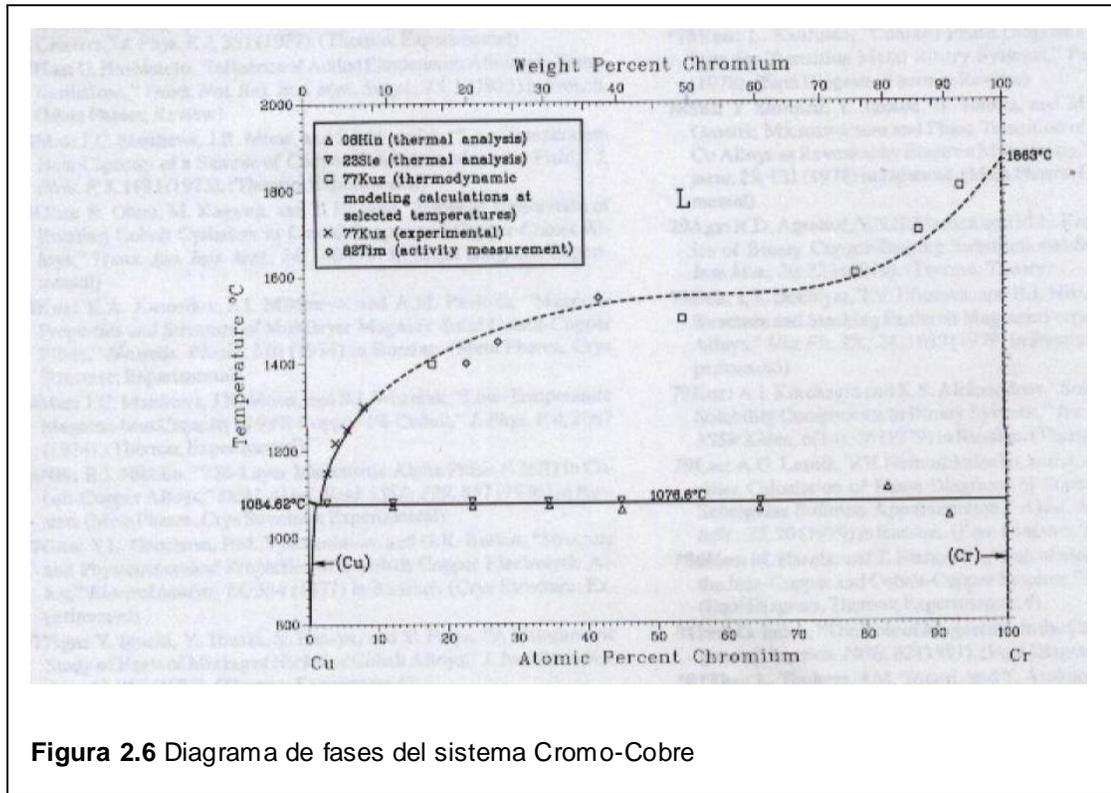
2.3.2 El Cromo

El Cromo también conocido como cromita o cromo electrolítico, es un agente de aleación usado en la producción de aleaciones anticorrosivas de gran dureza y alta resistencia al calor. Es utilizado también en galvanoplastia, en aceros y superaleaciones base níquel, base cobalto, base aluminio, entre otras. Es un metal duro y quebradizo. Sin embargo, es relativamente suave y dúctil cuando no está tensionado o cuando está muy puro. Sus propiedades mecánicas, incluyendo su dureza y la resistencia a la tensión, determinan la capacidad de utilización. El cromo tiene mala maleabilidad y baja capacidad de ser forjado. Sin embargo, cuando se encuentra absolutamente libre de oxígeno, hidrógeno, carbono y nitrógeno es muy dúctil.

El Cromo, metal clasificado químicamente en el grupo VIB de la tabla periódica con un número atómico de 24, es a diferencia del cobre, un elemento alotrópico. A 20°C cristaliza en estructura cúbica centrada en el cuerpo (*BCC*) con un parámetro reticular $a = 2.8844 - 2.8848 \text{ \AA}$. En torno a los 1840°C , cristaliza en el sistema *FCC* con $a = 3.8 \text{ \AA}$. La densidad del cromo puro es de $7.19 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ a 20°C y el punto de fusión es de 1875°C [8].

2.3.3 Aleaciones Cobre-Cromo

La adición de cromo en cobre por métodos convencionales de tratamiento térmico constituye un tipo de endurecimiento por precipitación. Estas aleaciones contienen 0.5 a 1% en peso atómico de Cr. A 1000°C se disuelve un 0.37% de Cr en el cobre, al bajar la temperatura baja también, fuertemente, la solubilidad del Cr permitiendo así el endurecimiento por precipitación, esto se realiza mediante un tratamiento de solución a 1000°C , temple y precipitación a 500°C . La aleación binaria Cu-Cr es susceptible a decohesiones bajo la acción de una tensión aplicada por períodos prolongados entre 80°C y 300°C , siendo además sensible al efecto de entalladura.



De la Figura 2.6 se extrae la siguiente información:

Tabla 2.6 Antecedentes del Diagrama de fases del sistema Cromo-Cobre

Temperatura °C	1084.5	Sobre 1076.2	Bajo 1076.2	1000	800	500	400
% Cr en peso atómico	0	1.28	0.65	0.37	0.15	0.05	<0.03

2.4

Difracción de rayos X por una muestra cristalina

Los rayos X son ondas electromagnéticas cuya longitud se encuentra entre los 0,5 a 2,5 Å, aproximadamente, capaces de atravesar cuerpos opacos, y de impresionar las películas fotográficas.

En el año 1912, el físico alemán Van Laue postuló que si los cristales estaban compuestos por átomos regularmente espaciados, y si la longitud de onda de los RX es similar a la distancia interatómica en los cristales, entonces la difracción de RX por medio de cristales era posible. Estos estudios fueron la base para que al cabo de un tiempo, W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg, formularan lo que hoy se conoce como la Ley de Bragg.

2.4.1

Nociones básicas de difracción de polvos

Desde el punto de vista de la teoría de difracción, un policristal es una sustancia sólida dividida en partículas muy pequeñas homogéneamente distribuidas denominados cristalitos. Los cristalitos son dominios tridimensionales que dispersan los rayos X de manera coherente sin sufrir pérdida de fase. Un grano puede estar constituido de uno o varios cristalitos. Un cristal está compuesto de un solo cristalito mientras que un policristal es un ensamble de cristalitos.

En general, un material pulverizado constituye un agregado de cristalitas de diferente número, forma, tamaño y estado cristalino. Por su parte una sustancia “patrón” está formada por una gran cantidad (varios miles) de cristalitas con una estrecha distribución de forma y tamaño, presentes en perfecto estado cristalino, sin microdistorsión ni defectos.

2.4.2 Ley de Bragg

La ley de Bragg (ver Ecuación 2.1) relaciona las distancias entre los planos reticulares del cristal cuya dirección en el espacio está dada por los índices de Miller hkl , con la dirección y longitud de onda de la radiación incidente, permitiendo calcular cual es la dirección de la radiación difractada.

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad \text{Ecuación 2.1}$$

La dirección del vector de dispersión es normal a los planos de Bragg y su módulo es:

$$K = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

2.4.3 Correcciones a la forma e intensidad de los máximos de difracción

La intensidad relativa de los máximos de difracción de rayos X está relacionada con el contenido y disposición de los átomos en la celda unidad. Se ha verificado, experimentalmente, que la forma de los máximos de difracción de un diagrama de polvo es producto de la superposición de todos los factores que participan en el proceso de obtención del mismo.

Estos factores pueden clasificarse en dos grupos: los debidos a las características físicas de la muestra y los debidos a las características físicas y geométricas del sistema utilizado para la obtención del diagrama.

La combinación de todos los fenómenos produce una forma de pico específica para cada muestra en cada instrumento (inclusive para cada tratamiento previo o proceso sintético seguido). Para poder analizar limpiamente los diagramas se hace necesario determinadas funciones matemáticas que permitan “filtrar” el perfil de difracción. Así, estas funciones permiten corregir y desprestigiar cualquier antecedente no relacionado con el material estudiado.

dispersión difusa producida por la misma muestra (donde se incluyen la dispersión Compton (incoherente) que suele ser más intenso si el número atómico de la muestra decrece; y la dispersión coherente, que se relaciona con dos hechos: la dispersión difusa por temperatura, donde, el background alcanza mayor intensidad cuando la muestra consiste de un material blando de bajo punto de fusión y la dispersión difusa debido a los diferentes tipos de imperfecciones presentes en los cristales), (4) Los rayos x dispersados por el aire al interior de la cámara, etc.

2.4.3.1.2 Corrección de Rachinger

Este método consiste en separar las contribuciones de las líneas $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ presentes en el patrón de difracción, por medio del algoritmo:

$$I_i \alpha_1 = I_i - \frac{1}{2} I_{i-m} \alpha_1 \quad \text{Ecuación 2.3}$$

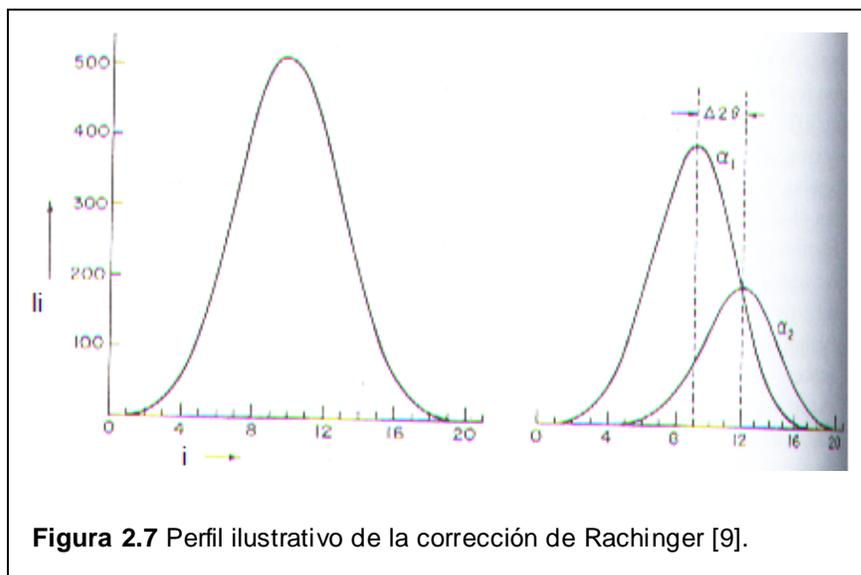
Donde I_i es la intensidad del perfil a un ángulo θ_i .

Este tipo de tratamiento asume que las líneas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ son idénticas en forma y no necesariamente simétricas, y que la contribución de $K\alpha_2$ es un medio de la intensidad de $K\alpha_1$, desplazada a ángulos mayores, en una cantidad:

$$\Delta 2\theta = 2 \tan \theta \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right) \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Con $\Delta \lambda = \lambda_{K\alpha_2} - \lambda_{K\alpha_1}$ en Å .

En la Figura 2.7 la curva de la izquierda representa la contribución combinada de los perfiles α_1 y α_2 , los que se muestran separadamente a la derecha. La separación $\Delta 2\theta$ corresponde a la diferencia de la longitud de onda expresada en escala de 2θ .



2.4.3.1.3

Corrección de Stokes

Este método establece que es posible ajustar el perfil XRD a una serie de Fourier. Los coeficientes de esta serie son el producto de dos términos, el tamaño de partícula y el grado de deformación. El principio de la corrección se basa en la discusión de tres curvas. La primera de estas curvas representa el ensanchamiento debido exclusivamente al tamaño de partícula y a las microdeformaciones (que es la función que nos interesa y que denotaremos como f_ε). La segunda curva, g_ε , representa el efecto del ancho instrumental y corresponde al pico obtenido de la muestra patrón, y la tercera, h_ε , involucra ambas contribuciones. Todas estas curvas se relacionan mediante la ecuación de convolución:

$$h_\varepsilon = f_\varepsilon \otimes g_\varepsilon = \int_{-\infty}^{+\infty} g_\eta f_{\varepsilon-\eta} d\eta \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Para poder resolver f_ε se hace necesario deconvolucionar dicha función. Las transformadas de Fourier de h_ε , g_ε y f_ε son H_ζ , G_ζ y F_ζ , respectivamente. Aplicando el teorema de la integral de Fourier dada por la Ecuación 2.6

$$F_{\zeta} = \frac{H_{\zeta}}{G_{\zeta}} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Obtenemos que:

$$F_{\zeta} = \frac{H_r + iH_i}{G_r^2 + G_i^2} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Los valores F_r y F_i constituyen los coeficientes de Fourier para evaluar el perfil de difracción puro (sin los efectos de errores instrumentales) mediante la expresión:

$$f_{\varepsilon} = \sum_{\zeta} \left\{ F_r_{\zeta} \cos \frac{2\pi\varepsilon\zeta}{\varepsilon_m} + F_i_{\zeta} \operatorname{sen} \frac{2\pi\varepsilon\zeta}{\varepsilon_m} \right\} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

2.4.3.2 Ensanchamiento debido a la muestra

Asumiendo que a cada cristal componente de la muestra llega radiación incidente en forma de una onda plana y monocromática y que el cristal es perfecto es posible demostrar que los máximos de difracción van a tener la forma de un pico con un área proporcional a la intensidad determinada por el factor de estructura (F_{hkl}) y al volumen del cristal (el número de celdas que

están difractando). Pero además, la forma del pico estará determinada por la micro-estructura del polvo policristalino.

Se denomina microestructura a las características del cristal que no dependen directamente de la composición de la muestra ni de la estructura promedio de la misma (composición media y posiciones medias de los átomos en la celda unitaria). Se suele considerar que la microestructura no afecta al valor de la intensidad difractada sino sólo a la forma de los máximos observados. Se describen dentro de la microestructura del polvo, el tamaño y forma de los granos (cristales), la presencia de tensiones reticulares debido a esfuerzos de deformación ejercidos sobre los cristales y la presencia de defectos de apilamiento y crecimiento. La ocurrencia de orientación preferencial de granos puede estar asociada a algunas de las características de la muestra mencionadas, pero cambia la intensidad de los máximos.

Los efectos de ensanchamiento de pico atribuibles a la microestructura se suelen clasificar según estén relacionados con una deformación de la celda unitaria o no.

2.4.3.2.1

Ensanchamiento por tamaño

Se llama ensanchamiento por tamaño (*size broadening*) al ensanchamiento producido por el tamaño finito y la forma de los cristales que producen la difracción. Este ensanchamiento no está asociado con deformaciones de la celda unidad por lo que puede modelarse e interpretarse independientemente del conocimiento de la estructura del material. El tipo de perfil característico de este fenómeno puede presentar características anisotrópicas, es decir, el ancho depende de la dirección del vector de dispersión, K , correspondiente a ese pico. Idealmente en cristales esféricos se tiene un ensanchamiento isotrópico y el ancho de pico es inversamente proporcional al tamaño del cristal. Gráficas de H o β en función de K suelen denunciar la ocurrencia de anisotropía de tamaños.

2.4.3.2.2

Ensanchamiento por tensión

El ensanchamiento por tensión (*strain broadening*) es el que se debe a deformaciones de la red por fallas de apilamiento, inclusiones, tensiones residuales o gradientes de concentración. Las tensiones presentes en el material pueden ser producto de esfuerzos aplicados sobre los cristales durante la síntesis, molienda o tratamiento previo a la obtención del diagrama de

difracción. El efecto de ensanchamiento es por sus características anisotrópico ya que no todos los planos cristalinos son afectados por esfuerzos aplicados en una dirección determinada.

2.4.3.2.3 Ensanchamiento por gradientes de concentración

Las inclusiones o gradientes de concentración suelen causar ensanchamientos de tipo anisotrópico, aunque no es general.

2.3.3.2.4 Ensanchamiento por falla de apilamiento y macla

Los efectos producidos sobre los picos debido a fallas de apilamiento y macla suelen producir deformaciones de picos difíciles de ajustar. Frecuentemente la presencia de fallas de apilamiento en un cristal trae aparejado no solo el ensanchamiento asimétrico de los máximos sino también el corrimiento de los máximos de difracción [10,11].

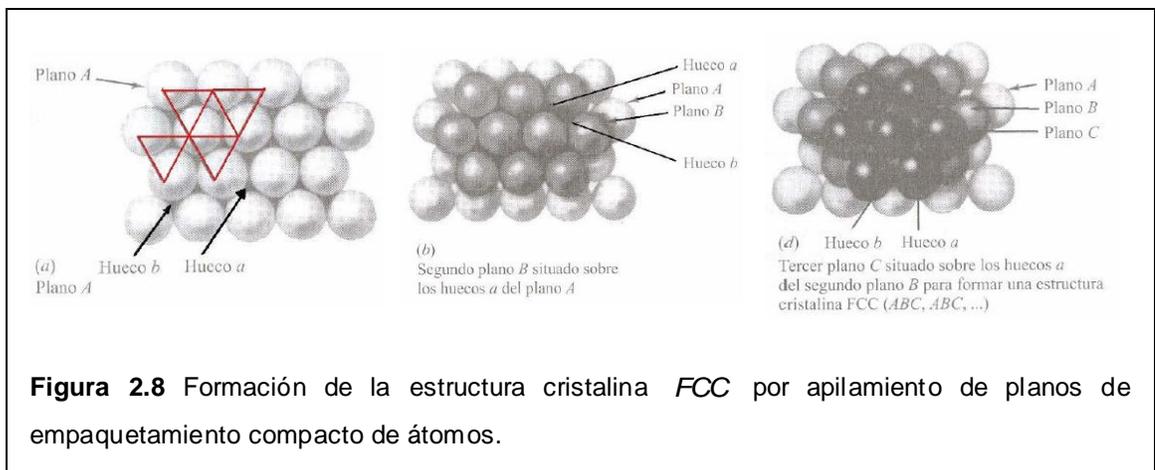
2.4.4

Aspectos físicos de una red FCC

2.4.4.1

Sistemas de deslizamiento

El cobre cristaliza en estructura tipo *FCC*. Tal como se observa en la Figura 2.8 la secuencia de apilamiento de la estructura *FCC* se designa como ABCABCAB...



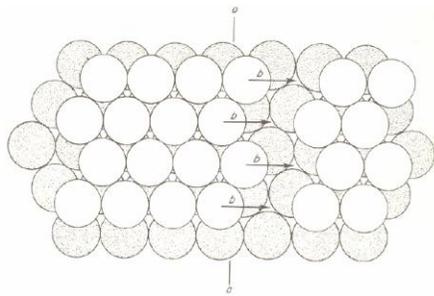
Los únicos sistemas de deslizamiento importantes en la estructura *FCC* son los asociados con el deslizamiento en el plano octaédrico. Generalmente, estos cristales deformados plásticamente se deslizan sobre más de un plano octaédrico debido al gran número de sistemas equivalentes de deslizamiento. De hecho, es muy difícil producir deformaciones sin inducir simultáneamente corrimiento sobre varios planos. Sin embargo, cuando ocurre deslizamiento al mismo tiempo sobre varios planos de deslizamiento intersectantes, el esfuerzo

requerido para producir deformaciones adicionales se eleva rápidamente. En otras palabras, la resistencia cristalina a la deformación aumenta.

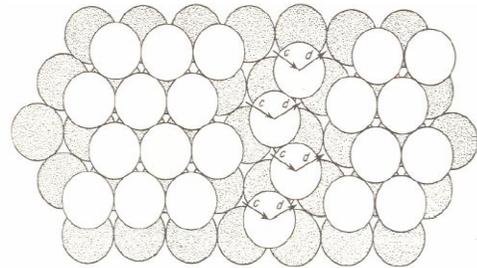
2.4.4.2 Dislocaciones

Las dislocaciones son imperfecciones en una red cristalina generalmente introducidas al interior del material por deformación. Una mínima fuerza bastará para provocar una redistribución de los átomos y el consecuente movimiento de la dislocación.

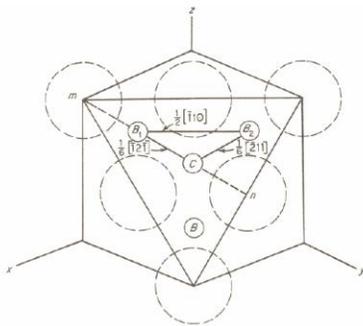
La vista de la Figura 2.9 (a) es normal a un plano octaédrico 111 y, cuando se mira hacia abajo sobre el plano extra de la dislocación, muestra una dislocación en la orientación de borde. Los círculos oscuros representan al plano compacto 111 en el cual termina el plano extra de la dislocación de borde, mientras que los círculos claros son los átomos en el plano compacto 111 próximo siguiente. Se observa que en el último plano falta una fila de átomos en zigzag. Esto corresponde al plano de la dislocación de borde.



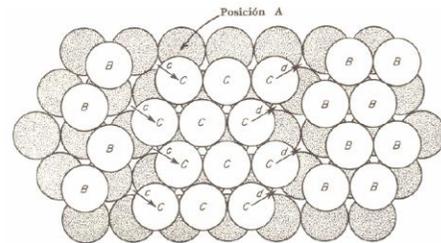
(a) Una dislocación total (orientación de borde) en una red cúbica centrada en las caras, vista se mira hacia abajo sobre el plano de deslizamiento.



(b) Dislocación parcial en una red FCC .



(c) La relación de la orientación entre los vectores de Burgers de una dislocación total y sus dislocaciones parciales.



(d) Una dislocación extendida.

Figura 2.9 Tipos de dislocación en la red FCC .

Considérese ahora el plano de átomos (que queda directamente sobre la fila en zigzag de átomos claros) inmediatamente a la izquierda del plano faltante de átomos. El movimiento de los átomos de este plano a través de la distancia horizontal \vec{b} desplaza a la dislocación una unidad a la izquierda. El vector \vec{b}

representa así al vector de Burgers de la dislocación, el cual se designa $\frac{1}{2} -110$. Movimientos similares en sucesión de los planos de átomos que se encuentran a la izquierda de la dislocación ocasionarán que ésta se mueva a través de todo el cristal. Como es de esperar, este movimiento de dislocación cizalla la mitad superior del cristal (sobre el plano del papel) una unidad B a la derecha en relación con la mitad del fondo (por debajo del plano del papel).

Una dislocación del tipo mostrado en la Figura 2.9 (a) no se mueve normalmente en la forma sencilla discutida en el párrafo anterior. De esta figura se deduce que el movimiento de un plano de átomos en zigzag, tal como AA , a través de la distancia horizontal \vec{b} implicaría una deformación muy grande de la red, debido a que cada átomo claro en el plano de deslizamiento sería forzado a ascender sobre el átomo oscuro debajo del mismo y a su derecha. Lo que se cree que sucede realmente es que el plano indicado de átomos hace el movimiento indicado por los vectores marcados \vec{c} en la Figura 2.9 (b). Este movimiento puede ocurrir con una deformación mucho más pequeña de la red. Un segundo movimiento del mismo tipo, indicado por los vectores marcados \vec{d} , lleva a los átomos a las mismas posiciones finales que el desplazamiento simple \vec{b} de la Figura 2.9 (a).

La disposición atómica de la Figura 2.9 (b) es particularmente significativa debido a que muestra cómo una dislocación de unidad simple puede abatirse en un par de dislocaciones parciales. En esta forma, la aislada fila de átomos simples en zigzag tiene una dislocación incompleta en cada uno de sus lados. Los vectores de Burgers de estas dislocaciones son los vectores \vec{c} y \vec{d} mostrados en la figura. La notación vectorial para estos vectores de Burgers puede ser deducida con la ayuda de la Figura 2.9 (c). La dislocación total es entonces capaz de disociarse en dos dislocaciones parciales de acuerdo con la notación.

$$\frac{1}{2}[\bar{1} 1 0] = \frac{1}{6}[\bar{1} 2 \bar{1}] + \frac{1}{2}[\bar{2} 1 1] \quad \text{Ecuación 2.9}$$

2.4.4.3 Falla de apilamiento y macla

Una dislocación total que se ha disociado en un par de dislocaciones parciales separadas como las de la Figura 2.9 (d), se conoce como una dislocación extendida. Un hecho importante de observar sobre esta figura es que los átomos claros que quedan entre las dos dislocaciones parciales tienen disposiciones apiladas que se diferencian de las de los átomos sobre el lado alejado de cualquiera de las dislocaciones parciales. En esta forma, si

suponemos que los átomos oscuros ocupan las posiciones *A* en una secuencia apilada y los átomos claros en cualquier extremo de la figura, posiciones *B*, entonces los átomos claros entre las dos dislocaciones parciales quedan sobre las posiciones *C*. En esta región, la secuencia de apilamiento normal ABCABC... de la red FCC sufre discontinuidad y se vuelve ACABCA... Las flechas indican la discontinuidad. Las discontinuidades en el orden de apilamiento de los planos 111, o compactos es lo que se llama fallas de apilamiento (*stacking faults*). En la figura la falla de apilamiento se produce sobre el plano de deslizamiento (entre los átomos claros y oscuros). Si una falla de apilamiento termina dentro de un cristal sus límites formarán una dislocación parcial. Cuando se elimina un plano de átomos se denomina falla de apilamiento intrínseca y cuando se anexa un plano, falla de apilamiento extrínseca [12].

Si la secuencia de apilamiento normal se ve modificada de forma tal que se genera una nueva secuencia de apilamiento CBACBA... se origina una macla (*twin fault*). Por lo tanto, una macla es un plano separado de la normal orientación que posee un cristal. Las maclas ocurren durante la deformación o producto del tratamiento térmico.

La efectividad que tenga este tipo de defectos para interferir con el proceso de deslizamiento se puede juzgar a partir de las energías de superficie. Los

“factores de contraste”, denotados por C , los que pueden ser calculados numéricamente a partir de la cristalografía de las dislocaciones y las constantes elásticas de los cristales [14,15,16,17]. La evaluación de C se hace considerando el componente geométrico que define la orientación de K y de la dislocación en el sistema de deslizamiento y el componente elástico que define la distorsión debido a la presencia de la dislocación.

En estructuras cúbicas los factores de contraste deben ser promediados por todos los sistemas de deslizamiento. T. Ungar y colaboradores [18] propusieron expresar los factores de contraste como función del carácter de la dislocación y los índices hkl . Dicha expresión tiene la forma:

$$\langle C_{hkl} \rangle = \langle C_{h00} \rangle (1 - qH^2) \quad \text{Ecuación 2.10}$$

Donde $\langle C_{h00} \rangle$ es el promedio de factores de contraste para todas las

reflexiones $h00$ y H^2 está definido por $H^2 = \frac{h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2}{h^2 + k^2 + l^2}$.

El valor de $\langle C_{h00} \rangle$ y $\langle C_{hkl} \rangle$ (éstos últimos se presentan en la Tabla 2.7) para el sistema de deslizamiento $\frac{a}{2} 110$ 111 fueron calculados bajo el supuesto que las dislocaciones tipo tornillo y helicoidal se presenta en igual proporción

$\langle C_{h00} \rangle = 0.304$. Los valores de q son funciones de la anisotropía elástica de

los cristales. $A_z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$ es llamado factor de anisotropía de Zener, donde C_{ij}

son las constantes elásticas. Para el caso del cobre los valores de C_{ij} se

presentan a continuación

Tabla 2.7 Constantes elásticas para el cobre en GPa y su correspondiente vector de Burgers. [19]

C_{11}	C_{12}	C_{44}
166.1	119.9	75.6
$b = \frac{a}{2}\langle 111 \rangle$	$b = \frac{a}{2}\langle 100 \rangle$	$b = \frac{a}{2}\langle 110 \rangle$

En trabajos previos [20] se encontró que para el cobre, el valor de q , en el caso

en que el deslizamiento sea en torno a $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ para una dislocación tipo tornillo

pura y dislocación de borde pura vale 2.37 y 1.68, respectivamente. Si el

deslizamiento es en torno al vector de Burgers $\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$, q varía entre 1.60 y

2.68 [18]. El valor de q es entonces un indicador del carácter predominante de

la dislocación.

Tabla 2.8 Factores de contraste para el cobre deformado [20].
Estos valores fueron calculados en base a las constantes elásticas
de la Tabla 2.7

K	111	222	200	220	311
$\langle C \rangle$	0.0993	0.3040	0.1505	0.2076	

2.4.5 Metodologías de cálculo

2.4.5.1 Método del Patrón Interno

El método del patrón interno se basa en la difracción de rayos X y se utiliza para determinar qué cantidad de una fase particular está presente en una mezcla compuesta de varias fases.

El método se basa en que la intensidad del patrón de difracción de una determinada fase depende de la concentración de ésta. La línea de difracción de la fase que está siendo determinada es comparada con una línea de difracción de una sustancia patrón mezclada con la muestra en proporciones conocidas.

2.4.5.2 Extrapolación de mínimos cuadrados de Cohen para el cálculo del parámetro reticular

El parámetro reticular, a , de una solución sólida está directamente relacionado con la concentración de soluto. El método de Cohen minimiza aquellos errores de carácter sistemático presentes durante la medición, a través de una "función

de extrapolación” apropiada, que hace referencia a la distancia interplanar d .

Para una red cristalina cúbica, una función de extrapolación puede ser:

$$\frac{\Delta d}{d} \propto \cos^2 \theta \quad \text{Ecuación 2.11}$$

El método es aplicable directamente a los valores observados de $\text{sen}^2 \theta$.

Aplicando logaritmo, derivando la Ley de Bragg, y reemplazando en 2.11 se obtiene:

$$\Delta \text{sen}^2 \theta \propto \text{sen}^2 2\theta \quad \text{Ecuación 2.12}$$

Además sabiendo que:

$$\text{sen}^2 \theta_{\text{verdadero}} = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} h^2 + k^2 + l^2 \quad \text{Ecuación 2.13}$$

$$\Delta \text{sen}^2 \theta = \text{sen}^2 \theta_{\text{observado}} - \text{sen}^2 \theta_{\text{verdadero}} \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Es posible escribir la expresión que permite determinar el valor del parámetro de red para cada una de las reflexiones, con un alto porcentaje de confiabilidad.

$$\text{sen}^2 \theta = C\alpha + A\delta \quad \text{Ecuación 2.15}$$

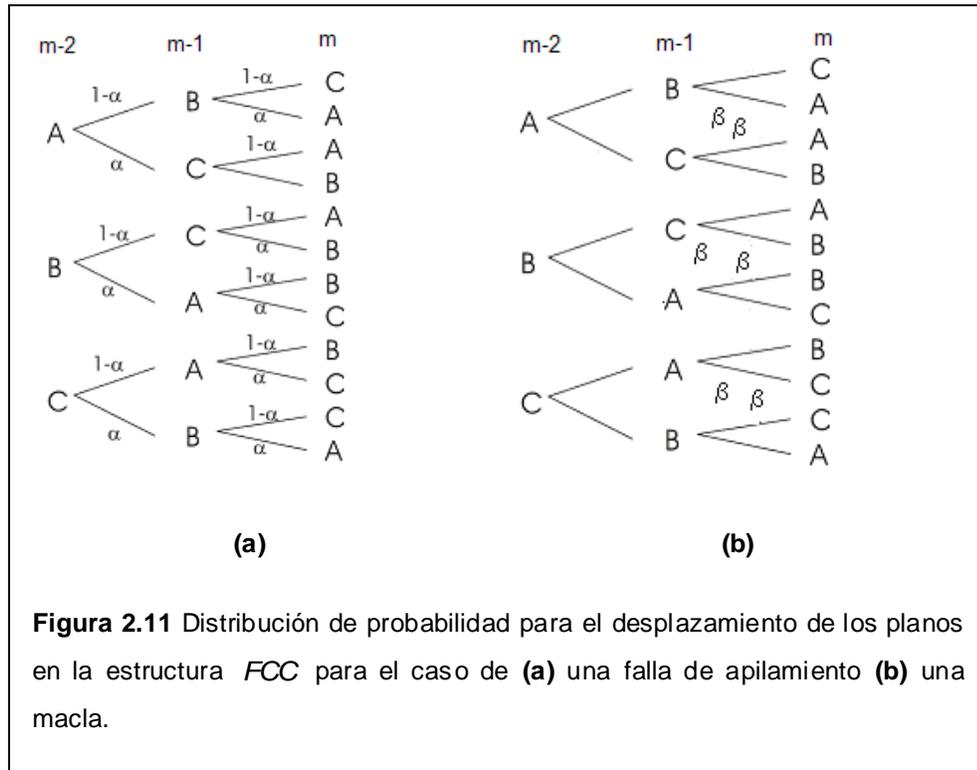
Donde $C = \frac{\lambda^2}{4a_0^2}$, $\alpha = h^2 + k^2 + l^2$, $\delta = 10 \sin^2 2\theta$ y A es una constante

relacionada con la minimización del error. Las ecuaciones que permiten calcular las constantes en función de los valores observados son dos:

$$\begin{aligned} \sum \alpha \sin^2 \theta &= C \sum \alpha^2 + A \sum \alpha \delta \\ \sum \delta \sin^2 \theta &= C \sum \alpha \delta + A \sum \delta^2 \end{aligned} \qquad \text{Ecuación 2.16}$$

2.4.5.3 Modelo de M. S. Paterson para el cálculo de la probabilidad de falla de apilamiento

Se define α y β como la probabilidad de encontrar una falla de apilamiento y una macla entre dos planos, respectivamente. El número promedio de planos entre fallas está dado por $\frac{1}{\alpha}$. El tratamiento asume que la probabilidad de falla de apilamiento entre dos planos es independiente de las fallas existentes en los planos restantes. El desplazamiento de los átomos y las probabilidades de ubicación, α y β , se muestra en la Figura 2.11



Ajustar el perfil XRD a una serie de Fourier, permite observar el efecto de las fallas sobre los picos de difracción. La presencia de fallas y maclas produce ensanchamiento y desensanchamiento de éstos. De esta forma la serie de Fourier contiene un coeficiente proporcional a β que produce un pico asimétrico y una constante proporcional a α que produce un desplazamiento en la posición del pico de difracción, acompañado de una asimetría que, de ser pequeña es posible despreciar.

De la medida del desplazamiento del pico, $\Delta 2\theta^\circ$ es posible determinar el valor de la probabilidad de la falla de apilamiento α .

$$\Delta 2\theta^{\circ} = \frac{90\sqrt{3}\alpha \tan\theta}{\pi^2} \sum_b \pm \frac{L_0}{h_0^2 u+b} \quad \text{Ecuación 2.17}$$

Donde θ representa el ángulo de Bragg y $u+b$, el número total de componentes no ensanchados y ensanchados, respectivamente. La sumatoria se relaciona con las componentes de los distintos planos de reflexión y toma los siguientes valores:

Tabla 2.9 Componentes de los planos para las distintas reflexiones en la estructura FCC [21]

hkl	111	200	222	400
$\sum_b \pm \frac{L_0}{h_0^2 u+b}$	$+\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{8}$	$+\frac{1}{4}$
$\sum_b \frac{ L_0 }{h_0 u+b}$	$\frac{\sqrt{3}}{4}$	1	$\frac{\sqrt{3}}{4}$	1

Como resultado de la presencia de fallas de apilamiento en estructura FCC la reflexión de los planos 111 y 400 es desplazada hacia valores mayores de 2θ mientras que la reflexión de los planos 200 y 222 es desplazada hacia valores menores de 2θ . Este desplazamiento puede llegar a ser tan pequeño que puede ser confundido con otras fuentes de desplazamiento. Por ello y para evitar errores en la medición se eligen dos reflexiones que presenten desplazamientos opuestos.

Si analizamos los picos de una muestra deformada en frío y una muestra patrón del mismo material (recocido), el cambio en la separación del pico es independiente de las fuentes de desplazamiento antes mencionadas. Para los pares de reflexiones 111 y 200, la probabilidad de falla de apilamiento, es entonces:

$$\alpha = -\frac{\pi^2}{45\sqrt{3}} \cdot \frac{2\theta_{200}^0 - 2\theta_{111}^0_{DEF} - 2\theta_{200}^0 - 2\theta_{111}^0_{REC}}{\tan\theta_{200}^0 + \frac{1}{2}\tan\theta_{111}^0} \quad \text{Ecuación 2.18}$$

2.4.5.3 Método de Williamson-Hall

Este método constituye una de las tantas formas para la determinación del dominio cristalino y distorsión en una red de un cristal. El método se basa en el análisis del ancho integral β , de los perfiles de difracción de las distintas reflexiones. Los estrechos picos iniciales se ensanchan por efecto del refinamiento (disminución del dominio cristalino D) y por aumento de la tensión residual (microdeformaciones ε).

Si los picos de difracción son modulados mediante una función de Gauss se tiene la Ecuación 2.19 donde β_H es el ancho medido experimentalmente, β_F el

ensanchamiento debido al cambio en la microestructura y β_G el ancho debido al equipo.

$$\beta_H^2 = \beta_F^2 + \beta_G^2 \quad \text{Ecuación 2.19}$$

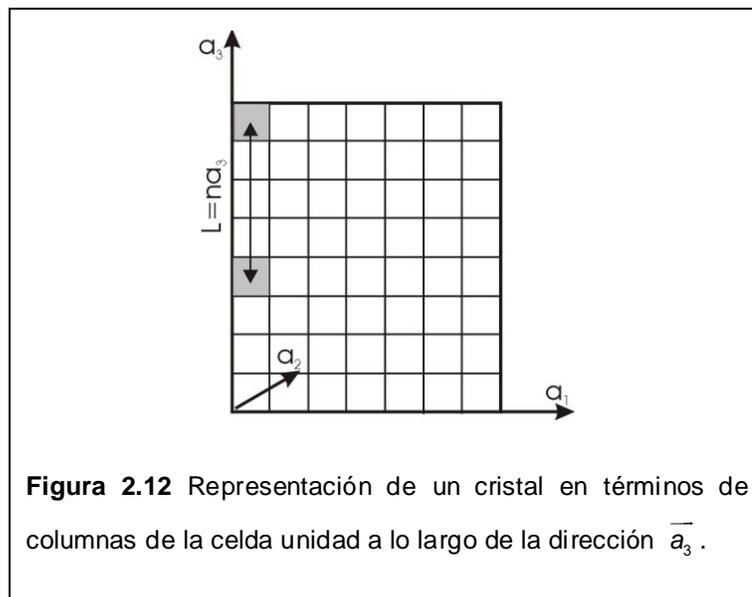
Ambos efectos, D y ε , son producto de la deformación en frío introducida durante la molienda y se relacionan linealmente con β_F . El método de Williamson-Hall permite descomponer estas dos contribuciones mediante la gráfica de ΔK contra K . El intercepto de la curva entrega un valor de tamaño de cristalito promedio volumétrico $\langle D \rangle_{vol}$ y la pendiente es proporcional a la raíz cuadrada de la deformación media $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$. Como quedó establecido anteriormente en la Ecuación 2.2, K es la magnitud del vector de difracción y ΔK es la variable relacionada con el ancho integral de la forma:

$$\Delta K = \frac{\beta_F \cos \theta}{\lambda} \quad \text{Ecuación 2.20}$$

2.4.5.5 Método de Fourier de Warren y Averbach

Este método provee de un tamaño aparente de cristalita y de un valor promedio de deformación. Warren y Averbach plantean que la solución general del

presente problema es equivalente a resolver el problema de un cristal con reflexión en sus planos $00l$ en términos de sus ejes ortorrómbicos. Además considera el planteamiento de Bertaut, que visualiza el tamaño de cristalitas en términos de columnas de la celda unidad a lo largo de una dirección determinada. Las columnas son ilustradas esquemáticamente en la Figura 2.12.



Warren y Averbach establecen que la distribución de intensidad de un perfil de difracción ensanchado por cambios en la estructura puede ser expresada por medio de una serie de Fourier [21]

$$P(K) = k \sum_{L=-\infty}^{+\infty} A(L) \cos 2\pi LK + B(L) \sin 2\pi LK \quad \text{Ecuación 2.21}$$

Donde k es aproximadamente constante para un perfil determinado. A_L y B_L denota los coeficientes de Fourier, coseno y seno, respectivamente. K es el vector de difracción. a_3 , es la longitud en la dirección del vector de difracción y que tiene la forma $a_3 = \frac{\lambda}{2} \text{sen}\theta_2 - \text{sen}\theta_1$, n es el número armónico correspondiente a la distancia L (longitud de Fourier), entre un par de celdas (o átomos), $L = na_3$ es una columna perpendicular a los planos de reflexión. La Ecuación 2.21, es análoga a la Ecuación 2.8, por lo tanto, cuando se aplica la corrección al error instrumental $g \varepsilon$, se obtienen directamente los coeficientes A_L y B_L a partir del perfil de difracción puro $f \varepsilon$.

A_L y B_L son el producto de dos términos: $A_L = A^S L A^D L$ y $B_L = A^S L B^D L$. El término $A^S L$ se relaciona con el ensanchamiento debido a la variación en el tamaño de cristalita. $A^S L = \frac{N_L}{N}$ donde N_L denota el número promedio de n pares por columna y N es el número promedio de celdas por columna. Por su lado $B^S L$ es siempre simétrico, por lo tanto $B^S L = 0$. El índice D en los coeficientes de Fourier denota el ensanchamiento debido a la distorsión o microdeformación.

El logaritmo de la parte real de los coeficientes de Fourier puede ser graficado contra el cuadrado del vector de difracción para diferentes valores de L , obteniéndose la expresión 2.22

$$\ln A_L = \ln A_L^S - 2\pi^2 L^2 K^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle \quad \text{Ecuación 2.22}$$

El término cosenoidal de la serie de Fourier tiene la forma:

$$A_L = A_L^S A_L^D = A_L^S \exp -2\pi^2 L^2 K^2 \langle \varepsilon^2 \rangle \quad \text{Ecuación 2.23}$$

En presencia de anisotropías la distorsión deja de ser una constante. En cristales dislocados el cuadrado de la microdeformación media es:

$$\langle \varepsilon_{K,L}^2 \rangle = - \left(\frac{b}{2\pi} \right)^2 \pi \rho \langle C \rangle f \eta \quad \text{Ecuación 2.24}$$

Donde ρ es la densidad de dislocaciones, b y $\langle C \rangle$ son el vector de Burgers y los factores de contraste de las dislocaciones, respectivamente [14,15,16,17]

$\eta = \frac{L}{R_e}$, R_e es el radio efectivo de acción de las dislocaciones y $f \eta$ es una

función derivada explícitamente por Wilkens para las dislocaciones. Para

pequeños valores de η la función de Wilkens puede ser aproximada por una función logarítmica:

$$\langle \varepsilon_{K,L}^2 \rangle \cong \frac{\rho \langle C \rangle b^2}{4\pi} \ln \left(\frac{R_e}{L} \right) \quad \text{Ecuación 2.25}$$

Teniendo en cuenta este antecedente se obtiene la ecuación de Warren y Averbach modificada.

$$\ln A L \cong \ln A^S L - \frac{\pi b^2}{2} \rho L^2 \ln \left(\frac{R_e}{L} \right) K^2 \langle C \rangle + f K^4 \langle C \rangle^2 \quad \text{Ecuación 2.26}$$

El término $f K^4 \langle C \rangle^2$ permanece sólo para altos órdenes de reflexión.

El intercepto de la curva en $K=0$ entrega el valor de A_L^S . Graficando A_L^S versus L , la longitud de columna promedio superficial, denotada por $\langle L \rangle_{\text{área}}$ está dada por la tangente a la curva extrapolada al eje de las abscisas para pequeños valores de L . Por su parte, la longitud de columna promedio volumétrica, $\langle L \rangle_{\text{vol}}$ es determinada por el área bajo la curva de A_L^S . La longitud de columna promedio de un conjunto de partículas puede traducirse a tamaño promedio de partícula siempre y cuando todos los cristalitas de la muestra estudiada presenten la misma forma. Bajo este supuesto el tamaño de cristalito promedio superficial y volumétrico están dados por [22,23]

$$\langle D \rangle_{\text{área}} = \frac{3}{2} \langle L \rangle_{\text{área}}$$

Ecuación 2.27

$$\langle D \rangle_{\text{vol}} = \frac{4}{3} \langle L \rangle_{\text{vol}}$$

2.4.5.6 Parámetro y densidad de dislocaciones

La pendiente de la gráfica de la Ecuación 2.26 es llamada parámetro de la dislocación y se define como $M L = \frac{\rho \pi b^2 L^2}{2} \ln \left(\frac{R_e}{L} \right)$. Éste último término

permite determinar el valor de ρ y R_e por medio de la expresión 2.28:

$$\frac{M L}{L^2} = \frac{\pi b^2}{2} \rho \ln R_e - \frac{\pi b^2}{2} \rho \ln L$$

Ecuación 2.28

La pendiente entrega el valor promedio de ρ mientras que el valor de R_e se desprende de la intersección con la ordenada. Para una densidad de dislocaciones determinada la distancia media entre dos dislocaciones consecutivas se expresa como:

$$L_c = \frac{1}{\sqrt{\rho}}$$

Ecuación 2.29

Wilkins [24] definió un parámetro de arreglo de dislocaciones como:

$$M = R_e \sqrt{\rho} \quad \text{Ecuación 2.30}$$

2.4.5.7 Energía de falla de apilamiento

Como los átomos sobre cualquiera de los lados de una falla de apilamiento no están en las posiciones que ocuparían normalmente en una red perfecta, una falla de apilamiento posee una energía de superficie que, generalmente, es pequeña comparada con la de un límite de grano ordinario, pero no obstante finita. Cuanto mayor sea la separación entre las dislocaciones parciales, menor será la fuerza repulsiva entre ellas.

Seeger y Schoeck han mostrado que la separación de un par de dislocaciones parciales en una dislocación extendida depende de un parámetro sin dimensión determinada $\frac{\gamma c}{Gb^2}$, en donde γ es la energía de falla de apilamiento superficial, G es el módulo cizallante en el plano de deslizamiento, c es la separación entre planos de deslizamiento contiguos, y b es la magnitud del vector de Burgers.

En general, se puede decir que, la probabilidad de encontrar una falla de apilamiento entre cualquier par de planos vecinos 111 en una estructura *FCC* es inversamente proporcional a γ . Con los datos de densidad de dislocaciones y probabilidad de falla de apilamiento es posible estimar la energía de falla de apilamiento. Se ha demostrado [25] que γ puede ser calculada mediante la expresión:

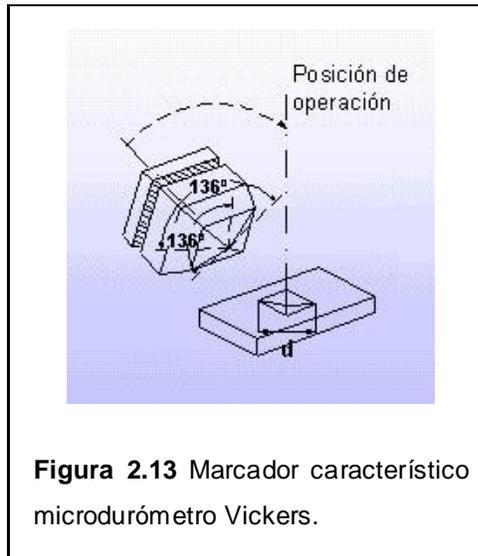
$$\gamma = \frac{Ga_0^3 \omega_0 \rho}{2\pi\sqrt{3} \alpha} \quad \text{Ecuación 2.31}$$

Donde G es el módulo de corte, a_0 el parámetro de red y ω_0 una cantidad que depende de la anisotropía elástica del cristal y el carácter de las dislocaciones. Reed y Schramm [26] determinaron que el valor de ω_0 es del orden de 10^{-1} para la familia de planos 111 cuando se introduce el factor anisotropía de Zener A_z . Para los efectos de cálculo se tomó $G = 48.3 \text{ GPa}$.

2.5 Caracterización mecánica: Microdureza de los polvos

A fin de caracterizar el comportamiento mecánico de la estructura cristalina de la aleación Cu–Cr se recurre al ensayo de microdureza Vickers. Este ensayo se diferencia de otros ensayos en la magnitud de la superficie afectada por el indentador. El indentador consiste en una pirámide de diamante con un ángulo incluido de 136° entre las cargas opuestas que reproduce una pequeña huella cuando se aplican cargas que van desde los 10 a 1000 *gr* .

El ensayo se inicia, localizando con el objetivo del microscopio la zona donde se desea aplicar la carga y medir la microdureza. Una vez seleccionada esta zona, la carga se aplica con una velocidad mínima y durante unos segundos, eliminándose a continuación y sustituyendo de nuevo el penetrador por el objetivo micrométrico para poder medir las diagonales de la huella piramidal marcada sobre el metal.



El cálculo de la dureza [25] se realiza mediante la expresión:

$$HV = \frac{1854.4P}{d^2} \quad \text{Ecuación 2.32}$$

Donde:

P = carga aplicada, en *gr*

d = longitud de la diagonal del cuadrado de la impresión, en *micras*

Como a menor tamaño de la indentación el terminado de la superficie debe ser mejor, se necesita tener bastante más cuidado para preparar la superficie para la prueba de microdureza. La superficie se prepara mediante la técnica de pulido metalográfico.

2.6 Consolidación de los polvos AM

Existen diferentes formas de consolidar polvos aleados mecánicamente sin embargo es objetivo de este trabajo consolidar dichos polvos a través de la extrusión, por ser una de las técnicas de menor costo económico y capaz de promover estructuras anisotrópicas que otorgan al material buenas propiedades físicas.

2.6.1 Extrusión

La extrusión es un proceso de formado por compresión, en el cual el material de trabajo es forzado a fluir a través de la abertura de un dado para darle forma a su sección transversal. La extrusión sólo se puede aplicar a ciertas aleaciones muy dúctiles, como por ejemplo aleaciones base cobre.

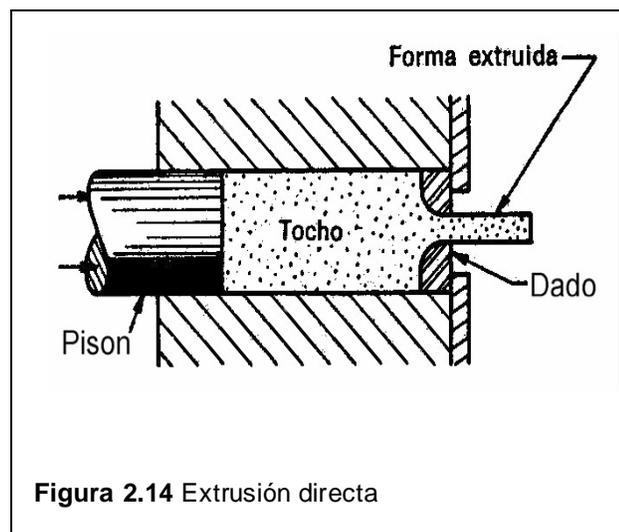
2.6.2 Tipos de extrusión

La extrusión se lleva a cabo de varias maneras. Una forma de clasificar a estas operaciones es atendiendo a su configuración física, se distinguen dos tipos principales: extrusión directa y extrusión indirecta. Otro criterio es la

temperatura de trabajo: en frío, en tibio o en caliente. Finalmente el proceso de extrusión puede ser continuo o discreto.

2.6.3 Extrusión directa

La extrusión directa (también llamada extrusión hacia adelante) se ilustra en la Figura 2.14. El material a extruir, denominado tocho, se carga al interior de una matriz y un pisón comprime el material forzándolo a fluir a través de la abertura que hay en un dado situado al extremo opuesto de la matriz. Al aproximarse el pisón al dado, una pequeña porción del tocho permanece y no puede forzarse a pasar a través de la abertura del dado. Esta porción extra llamada tope o cabeza, se separa del producto, cortándola justamente después de la salida del dado.



Un problema en la extrusión directa es la gran fricción que existe entre el tocho y la pared interna de la matriz al forzar el deslizamiento del tocho hacia la abertura del dado. Esta fricción ocasiona un incremento sustancial de la fuerza requerida en el pisón para la extrusión directa. En la extrusión en caliente este problema se agrava por la presencia de una capa de óxido en la superficie del tocho que puede ocasionar defectos en los productos extruídos. Para resolver este problema se utiliza una pieza de sacrificio que consiste en simular un bloque con la misma geometría de la matriz, entre el pisón y el tocho. El diámetro del bloque es ligeramente menor que el diámetro del tocho. Esto ayuda a que el producto final quede libre de óxidos debido a la formación de una pequeña capa de metal y óxidos en la interfase tocho-matriz.

2.6.4 Extrusión en caliente

La extrusión en caliente involucra el calentamiento previo del tocho a una temperatura por encima de su temperatura de cristalización. Esto reduce la resistencia y aumenta la ductilidad del metal, permitiendo mayores reducciones de tamaño. Las ventajas adicionales incluyen reducción de la fuerza en el punzón, mayor velocidad del mismo y reducción de las características del flujo de grano en el producto final. La lubricación es un aspecto crítico de la extrusión en caliente de ciertos metales.

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

El proceso de AM comienza con la correcta elección de los polvos y la carga de éstos, en conjunto con los medios de molienda y con el ACP, al interior de un molino planetario. La mezcla es entonces sometida a molienda por un plazo de tiempo tal, que la mezcla alcance un estado estable. En la segunda etapa se someten los polvos a ensayos de microdureza y en la tercera etapa consolidamos los polvos vía extrusión en caliente.

3.1 Producción de la aleación mecánica

3.1.1 Equipo de carga y molienda

Para la elaboración de la solución sólida de polvos de Cu-Cr se procedió a trabajar en un molino planetario modelo Fritsch Pulverisette 5. Este molino cuenta con cuatro contenedores de *250 mL* cada uno, lo que le da la ventaja de producir grandes cantidades de mezcla de polvo de una sola vez. Todos los polvos fueron molidos en el mismo recipiente con el fin de mantener constante

la geometría interna del contenedor. De esta manera, las condiciones de molienda son iguales para todas las muestras. El contenedor empleado fue fabricado con una aleación de acero inoxidable



Figura 3.1 Izquierda, molino planetario Fritsch Pulverisette 5.

El máximo de velocidad permitido para el molino planetario modelo Fritsch Pulverisette 5 es de 350 *rpm*. Las muestras fueron realizadas a una velocidad de rotación de 300 *rpm*. El tiempo de operación del molino fue establecido en

1 h, con intervalos de descanso de 0.5 y 1 h, tiempo suficiente para que el material relaje y logre descender su temperatura.

El medio de molienda empleado consiste en bolas de acero inoxidable de 6.3, 8.0 y 12.7 mm de diámetro.

En cuanto a la atmósfera de molienda, para prevenir la oxidación y contaminación durante la molienda mecánica, el proceso de mezclado de los polvos se realizó bajo atmósfera controlada de argón al interior de una cámara de guantes, Nitrogen Dry Box 850-NB.



Figura 3.2 Cámara de guantes Nitrogen Dry Box 850-NB.

La razón de carga en peso bolas/polvo usada en esta experiencia y la más recomendada para el Molino Planetario Fritsch Pulverisette 5 es 10:1. Se

preparó 10 *gr* de polvo para cada prueba, variando tanto la concentración como el tiempo de molienda. Los tiempos trabajados fueron 0.5, 2, 4, 8, 16 y 32 *h*.

3.1.2 Materias primas

Las materias primas usadas en AM, de uso comercial, son polvos de alta pureza que poseen un tamaño de partículas en el rango de 1 a 200 μm . En este caso se utilizaron polvos de Cu esférico con una granulometría de $-90 + 38 \mu\text{m}$ con una pureza de 99.9%, $\text{O}_2 < 1000 \text{ ppm}$ y polvos de Cr con una granulometría de $-45 \mu\text{m}$ con pureza 99.0%.

3.1.3 Agentes de control del proceso

Generalmente se utilizan entre 1 y 5% en peso de la carga de polvos. Los tipos más comunes se muestran en la Tabla 3.1

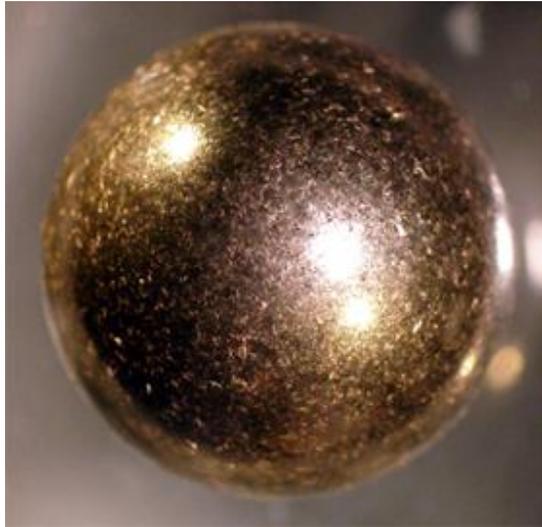
Tabla 3.1 Ejemplo de algunos ACP usados en AM. Todas estas sustancias contiene C, H y O en diferente proporción estequiométrica.

Nombre
Acido esteárico
Acido oxálico
Metanol
Etanol
Heptano
Polietilenglicol

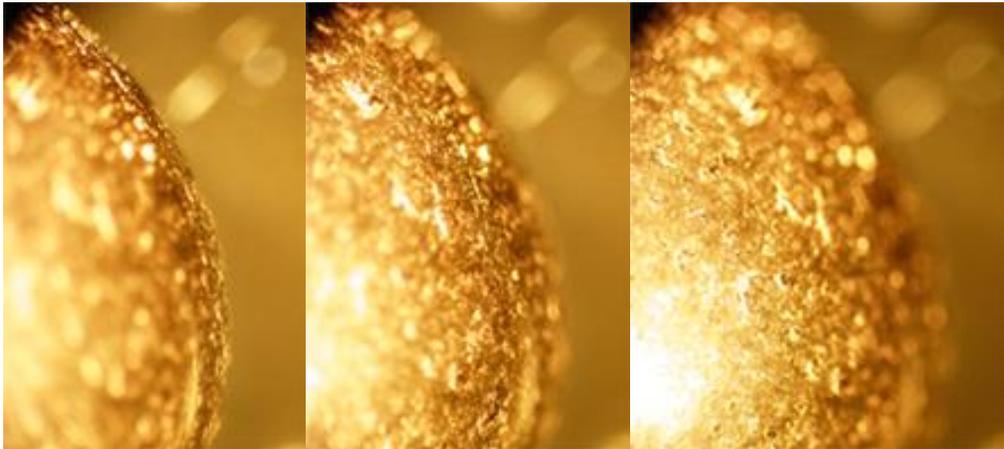
3.1.3.1 Molienda en seco

En la primera etapa se trabajó con la mezcla de Cu y Cr en seco, y con diferentes tamaños de bola a una velocidad de operación de 300 *rpm*, 8 *h* de molienda y concentración Cu – 3% peso Cr .

La Figura 3.3 muestra los efectos de la molienda en seco para bolas de $\varnothing 12.7 \text{ mm}$.



(a)



(b)

Figura 3.3 Molienda Cu–3%pesoCr , bola de \varnothing 12.7 mm , que presenta soldadura en frío de partículas de cobre y cromo adheridas a las bolas de molienda.

(a) Imagen completa

(b) Imagen de la orilla, parte media e interior de la bola

Es posible observar que la excesiva soldadura en frío, provoca que el polvo recubra totalmente la superficie de la bola, promoviendo un aumento en el tamaño de ésta. De este modo los polvos de cobre y cromo no pueden ser aleados mecánicamente en seco, porque el proceso es impedido por la excesiva soldadura en frío de las partículas de polvo, previniéndolas de la fractura. Aquí el balance crítico entre la soldadura en frío y la fractura necesario para lograr la aleación mecánica no es alcanzado, confirmando lo que dice la teoría al respecto (sección 2.1.8)

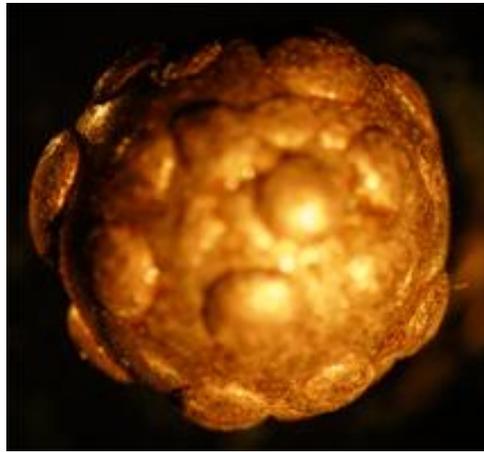
La Figura 3.4 corresponde a una molienda en seco para bolas de $\varnothing 6.3 \text{ mm}$. En este caso el aglomerado de polvo toma una forma muy distinta al caso anterior debido principalmente a la presencia de un diámetro de bola menor, mayor superficie de contacto y mayor fricción entre las bolas y las partículas de polvo, lo que se traduce en un aumento en el tamaño de partícula.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.4 Molienda Cu-3%pesoCr , bola de \varnothing 6.3 mm.

(a) y (b) Imagen del centro de la bola

(c) y (d) Detalle del contorno de la bola

3.1.3.2 Etanol

Para probar el efecto del etanol en la muestra se utilizó etanol absoluto 99.2% nac., marca Equilab. Por cada 10 *gr* de polvo se agregó 10 *mL* de etanol.

La segunda prueba se realizó adicionando 10 *mL* de alcohol desnaturalizado con ftalato dietilo 0.2%, 95^o, a los 10 *gr* de polvo preparados.

Ambas sustancias frenan la adhesión de material sobre los medios de molienda, ver Figura 3.5 (a), promoviendo una superficie libre de aglomerados. Sin embargo ambos ACPs se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente, lo que constituye una desventaja a la hora de extraer dichos solventes de la muestra de polvo. La extracción por simple evaporación exige tiempos muy prolongados lo que facilita la oxidación del producto final.

3.1.3.3 Ácido esteárico

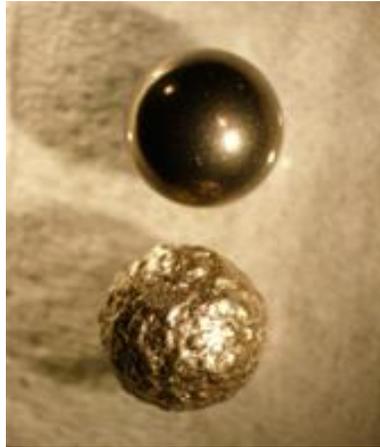
El porcentaje de ácido esteárico usado en AM es de 1 a 3% en peso de polvos dependiendo de las propiedades del material molido. En general, mientras más dúctil es el material mas ácido esteárico se requiere.

Como la temperatura de fusión del ácido esteárico es de 68°C , éste se encuentra en estado sólido al inicio de la molienda. Esto puede provocar que el ácido esteárico no cuente con una distribución muy homogénea, lo que provoca a su vez una distribución inhomogénea del tamaño de partícula.

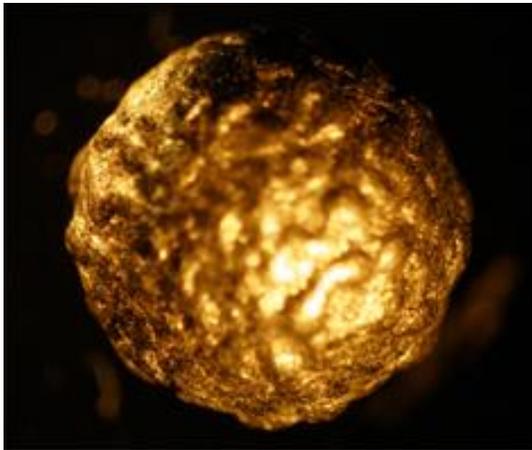
La concentración que se utilizó para moler la mezcla de Cu–Cr fue del 1%.

Tabla 3.2 Propiedades típicas de los ACPs.

Nombre	Punto de Fusión $^{\circ}\text{C}$	Punto de Ebullición $^{\circ}\text{C}$
Ácido esteárico	67 – 69	183 – 184
Etanol	-114.25	78



(a)



(b)



(c)

Figura 3.5 Molienda Cu–3%pesoCr , bola de $\varnothing 8\text{ mm}$ y 40 h de molienda.

(a) Comparación entre una bola libre de material y una bola cubierta de polvo aglomerado

(b) y (c) Detalle del contorno y centro de la bola

3.2 Caracterización mecánica

Los polvos sometidos a ensayos de microdureza fueron molidos con bolas de 8 *mm*. Cada probeta fue preparada con 2 *gr* de polvo, montados en Epofix Kit Struers.

Las mediciones de microdureza sobre la microestructura de la aleación Cu–Cr se realizaron en un microdurómetro Struers Duramin con una carga de 245.2 *mN* (24.52 *gr*), durante un tiempo de 2 *s*.

3.3 Extrusión de la aleación Cu-Cr

3.3.1 Análisis de la extrusión directa

Los parámetros que determinan el proceso de extrusión son: la temperatura de trabajo, la relación de extrusión, la velocidad de deformación y las condiciones de fricción que otorgan el dado y la pared interna de la matriz con el tocho.

La temperatura de extrusión (temperatura a la que debe estar el tocho al momento de extruir) depende del material que va a ser extruído. Cobre y sus aleaciones se extruyen a temperaturas que van entre los 650°C y 1100° C.

La Figura 3.6 muestra una gráfica típica de la presión contra la carrera de extrusión. Una vez que comienza el procedimiento la carga aumenta rápidamente, seguido de un aumento considerable de presión que da inicio a la extrusión real. Este aumento de presión depende del ángulo del dado (mayores ángulos del dado significan acumulaciones de presión más pronunciadas). Después de alcanzada la carga máxima la presión de extrusión cae a medida que disminuye la longitud remanente del tocho. El incremento de presión al final de la carrera se relaciona con la formación del tope.

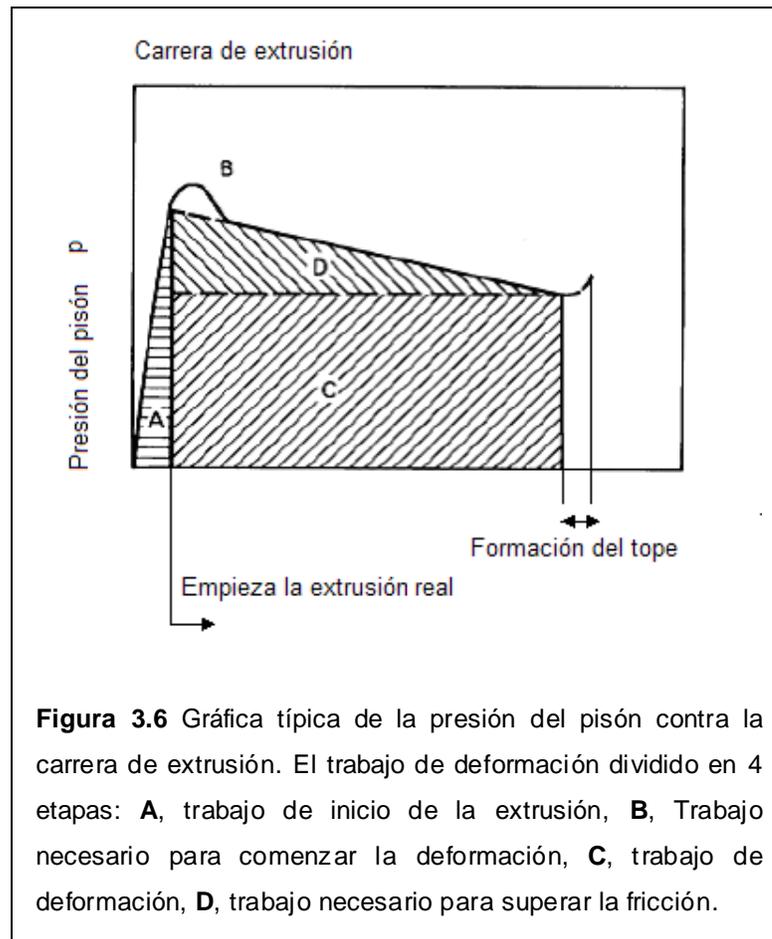


Figura 3.6 Gráfica típica de la presión del pistón contra la carrera de extrusión. El trabajo de deformación dividido en 4 etapas: **A**, trabajo de inicio de la extrusión, **B**, Trabajo necesario para comenzar la deformación, **C**, trabajo de deformación, **D**, trabajo necesario para superar la fricción.

La relación de extrusión o también llamada relación de reducción r_x , toma la forma [25]:

$$r_x = \frac{A_o}{A_f}$$

Ecuación 3.1

Donde:

A_o : Área original de la sección transversal del tocho (mm^2)

A_f : Área final de la sección transversal de la pieza extruida (mm^2)

Se han sugerido varios métodos para calcular la deformación real y la presión del punzón asociada a la extrusión. La siguiente ecuación empírica propuesta por Johnson, ver referencia [27] para estimar la deformación de extrusión ha ganado considerable reconocimiento:

$$\varepsilon_x = a + b \ln r_x$$

Ecuación 3.2

Donde

ε_x : Deformación de extrusión

a y b son constantes empíricas para el ángulo del dado. Los valores típicos de estas constantes son $a=0.8$ y $b=1.2$ a 1.5 . Los valores de a y b tienden a aumentar cuando se incrementa el ángulo del dado.

En este tipo de extrusión el efecto de fricción entre las paredes del recipiente y el tocho ocasiona que la presión del punzón aumente a causa de la presión adicional requerida para superar la fricción. Por otra parte, en el peor de los casos, ocurre adherencia a la pared del recipiente con lo cual el esfuerzo de fricción iguala la resistencia a la fluencia cortante del metal de trabajo.

Con base en este razonamiento se puede usar la siguiente fórmula para calcular la presión del punzón en *MPa*, en la extrusión directa:

$$p = \bar{Y}_f \left(\varepsilon_x + \frac{2L}{D_0} \right) \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Donde:

El término $\frac{2L}{D_0}$ representa la presión adicional debida a la fricción en la interfase contenedor - tocho.

L es la porción de la longitud del tocho remanente para extruirse y D_0 es el diámetro original del tocho.

\bar{Y}_f es el esfuerzo de fluencia promedio en *MPa*. El esfuerzo de fluencia se relaciona con la resistencia y con el endurecimiento por deformación y es propio de cada material.

Nótese que p disminuye al reducirse la longitud remanente del tocho durante el proceso. La Ecuación 3.3 probablemente sobreestima la presión del punzón. Las presiones podrían ser menores que los valores calculados por esta ecuación con una buena lubricación.

La fuerza del punzón en la extrusión directa es simplemente la presión p de la Ecuación 3.4 multiplicada por el área del tocho A_0 .

$$F = pA_0 \quad \text{Ecuación 3.4}$$

La Tabla 3.3 presenta los valores calculados que determinan el proceso de extrusión a partir de los datos entregados en el Anexo A [27].

Tabla 3.3 Cálculos para la extrusión

$A_0 \text{ mm}^2$	$A_f \text{ mm}^2$	r_x	ε_x	$p \text{ MPa}$	F	
444.8	46.5	9.5	3.5	227.4	101.14 kN	10.11 Ton

3.2.2

Etapas de la extrusión

El proceso de extrusión fue diseñado de forma tal de obtener barras cilíndricas de $\text{Ø}8 \text{ mm}$. La prensa uniaxial utilizada corresponde a una prensa uniaxial de acción directa de 100 *Ton*.



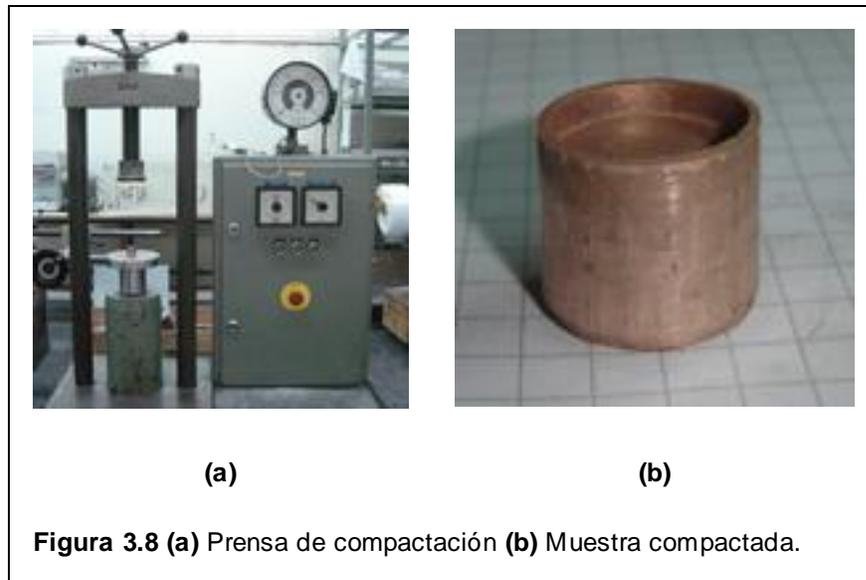
Figura 3.7 Prensa uniaxial de acción directa de 100 *Ton*.

3.2.2.1.

Compactación del polvo

Se cuenta con 1 muestra de cobre puro y 8 muestras de polvos aleados mecánicamente con distinta concentración (3, 5, 8 y 15 %Cr) y distintos tiempos de molienda (2, 4, 8, 16 *h*). Cada muestra pesa aproximadamente 30 *gr* , los que deben ser introducidos al interior de un cilindro de cobre de 30 mm de alto.

Los polvos fueron sometidos a una presión de compactación de 165 *bar* durante 30 s, Figura 3.8



3.2.2.2. Lubricación de la matriz

La extrusión no es un proceso sin fricción. La fricción existe entre la pared interna de la matriz y la superficie del tocho lo que incrementa la deformación experimentada por el metal y por tanto se requiere una mayor presión de extrusión. Para evitar la fricción en aleaciones base cobre se utiliza una mezcla líquida de alcohol y polvo de grafito.

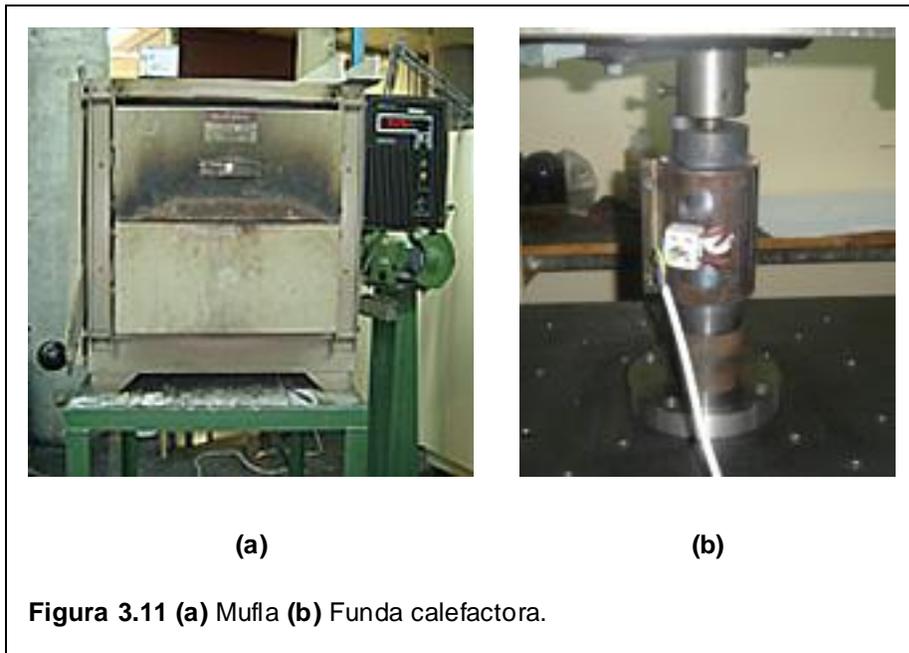
3.2.2.3. Encapsulamiento del polvo

Posteriormente la muestra fue encapsulada al vacío en cilindros de cobre de $\varnothing 3/4'$ (19.05 mm), Figura 3.9



3.2.2.4. Calentamiento del cilindro sellado de cobre

Previo calentamiento del cilindro al interior de la mufla a 1000°C durante 20 min, se extrae el can de la mufla. Para evitar que la muestra encapsulada pierda temperatura, la matriz se rodea con una funda calefactora (Figura 3.11 (b)) que alcanza temperaturas superiores a los 500°C . La funda calefactora asegura así que el tocho no pierda fluidez y se logre la extrusión.



Con una termocupla tipo K se monitorea la temperatura que alcanza el interior de la matriz, la funda calefactora y la interfase matriz-calefactor. El proceso de extraer el cilindro de cobre desde la mufla e introducirla al interior de la matriz,

provoca que el nuevo sistema matriz-cilindro disminuya su temperatura en aproximadamente 25°C .

Del mismo modo se mide la temperatura alcanzada por el punzón al interior de la matriz. La termocupla registra 130°C .



Figura 3.12 Instante en que se introduce el can al interior de la matriz.

3.2.2.5. Extracción de la probeta

La extracción de la probeta se hace más o menos fácil dependiendo de la acción del lubricante. Figura 3.13



Figura 3.13 Extracción de la probeta.

Se debe tener presente que la carrera de extrusión origina la formación de un tope por la presión aplicada sobre el tocho.

Capítulo 4

Resultados y Discusiones

4.1 Análisis microestructural de la aleación Cu-Cr

En el presente capítulo, se analiza la evolución microestructural de la aleación Cu–Cr en función de las variables, tiempo de molienda y concentración. El objetivo es realizar un análisis cuantitativo del parámetro de red, tamaño de cristalito, microdeformación, probabilidad de falla de apilamiento, energía de falla de apilamiento, parámetro y densidad de dislocaciones. Además de la aplicación del método del patrón interno para cuantificar la cantidad de cromo que ingresa en solución.

En pulvimetalurgia la teoría de difracción predice que la forma y el ancho del peak del patrón de difracción están determinados por la distribución del tamaño de cristalita y en particular por las imperfecciones presentes en la red del cristal. En los metales, el trabajo en frío, como el AM, origina dislocaciones que causan que los granos originales se subdividan para formar pequeños dominios coherentes. Es tal el grado de orientaciones que alcanzan estos dominios que dispersan de manera incoherente unos con respecto a otros.

4.1.1

Equipo de difracción de rayos X

Para la difracción de rayos X se utilizó un equipo Shimadzu XRD-6000 con radiación CuK_α , $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, y equipado con monocromador de grafito. El rango de barrido 2θ fue entre 40° – 100° con un paso de 0.02° .



4.1.2

Ajuste de los máximos de difracción

Para corregir el ancho instrumental fue necesario realizar un barrido completo a una muestra “patrón”, es decir, una muestra de polvo de tamaño de grano mucho mayor que la muestra de interés. En este caso se utilizó un patrón de Cu recocido en Ar a 500°C .

Para minimizar la intensidad de background y realizar las correcciones de Rachinger se utilizó el software “XPowder” [28].

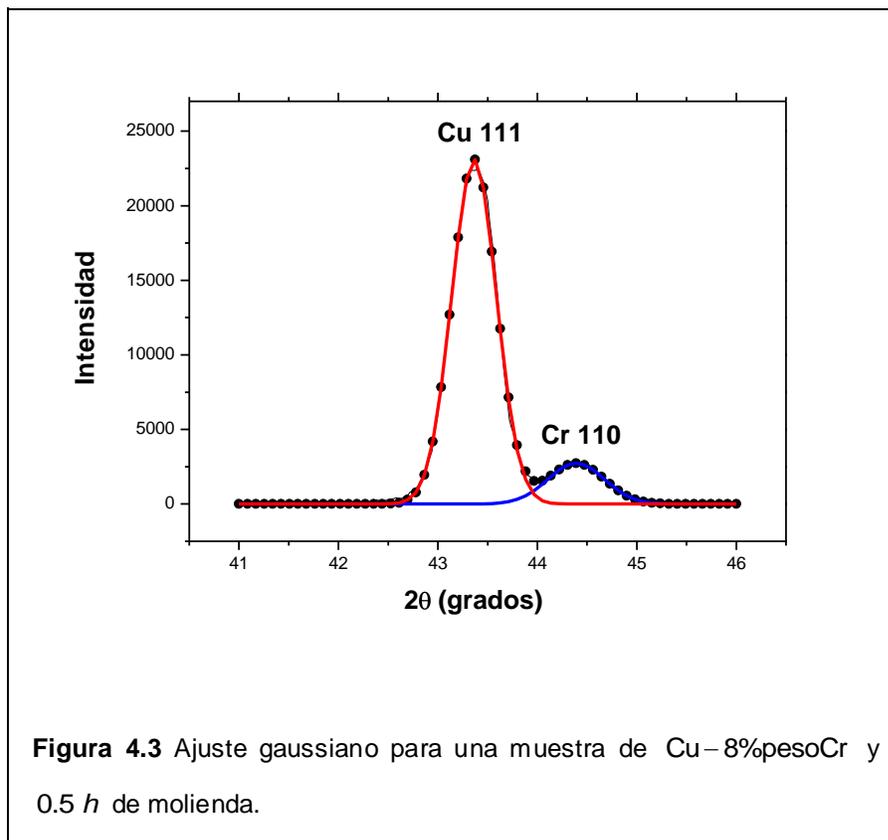
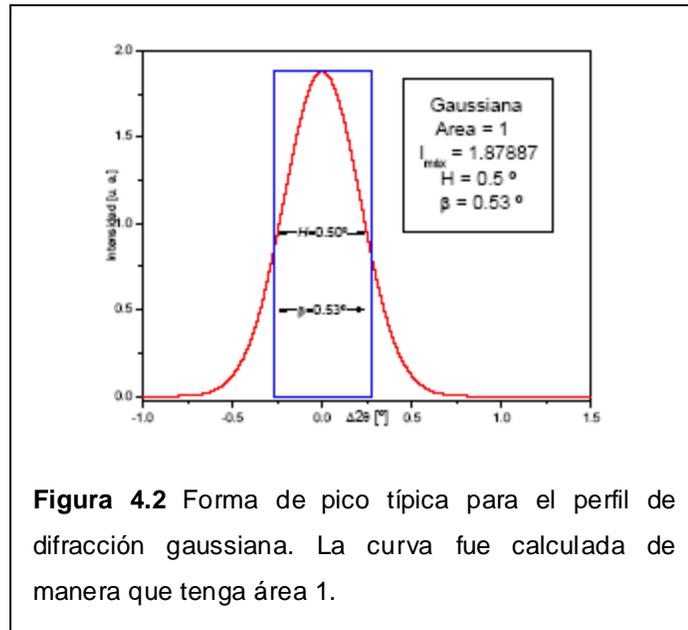
Las formas de pico observadas más frecuentemente en los experimentos de difracción de polvo son Gaussiana (G), Lorentziana (L) y pseudo-Voigt (pV).

Los máximos de difracción analizados fueron ajustados a una función de tipo Gaussiana, tal como se muestra en la Figura 4.2, definida por:

$$G = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\frac{2 \ln 2}{H^2} \Delta 2\theta^2\right) \quad \text{Ecuación 4.1}$$

siendo H el ancho a media altura del pico ($H = FWHM$: Full Width at Half Maximum) y $\Delta 2\theta$ la separación entre el máximo del pico y el punto donde se está representando la función, ($\Delta 2\theta = 2\theta_i - 2\theta_{hkl}$).

La Figura 4.3 muestra el perfil típico para la función descrita. Aquí se observa que el ancho a media altura, H , coincide con el ancho integral (integral breadth) denotado por β sin embargo este parámetro contiene información física sobre las dimensiones medias de los cristales en la dirección de difracción por unidad de volumen. Por lo tanto el parámetro H es más asociado a la combinación muestra-instrumento mientras que β directamente a la muestra.



4.1.3 Aplicación de los metodologías de cálculo

4.1.3.1 Cálculo de la cantidad de Cr que ingresa en solución

Se desea determinar qué cantidad de fase Cr ha ingresado a la matriz de Cu por medio del mecanismo de AM. El método del patrón interno se aplica a muestras con diferentes tiempos de molienda. La cantidad relativa de la fase Cu varía de muestra a muestra. Con una cantidad conocida de la aleación Cu–Cr mezclamos una cantidad conocida de la sustancia patrón, en este caso, Mo, obteniendo así una nueva muestra compuesta.

La expresión 4.2 describe la relación entre la intensidad de una determinada línea de difracción de la fase Cr y la intensidad de la muestra patrón. La razón entre las intensidades es una función lineal de w_{Cr} , la fracción en peso de Cr en la aleación Cu–Cr.

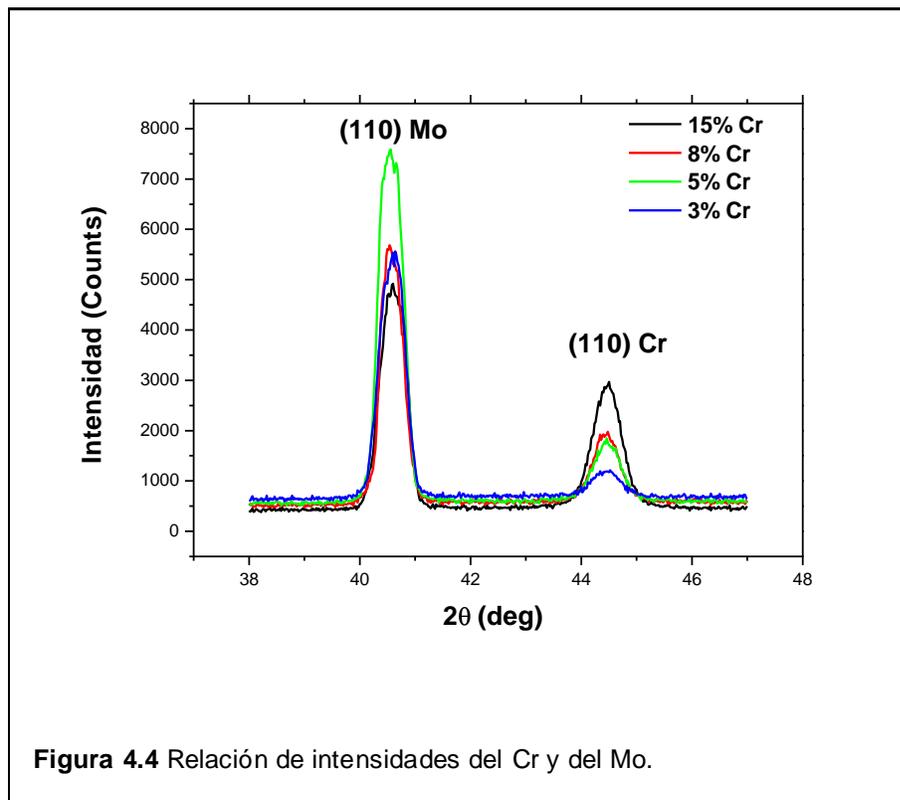
$$\frac{I_{Cr}}{I_{Mo}} = Kw_{Cr} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

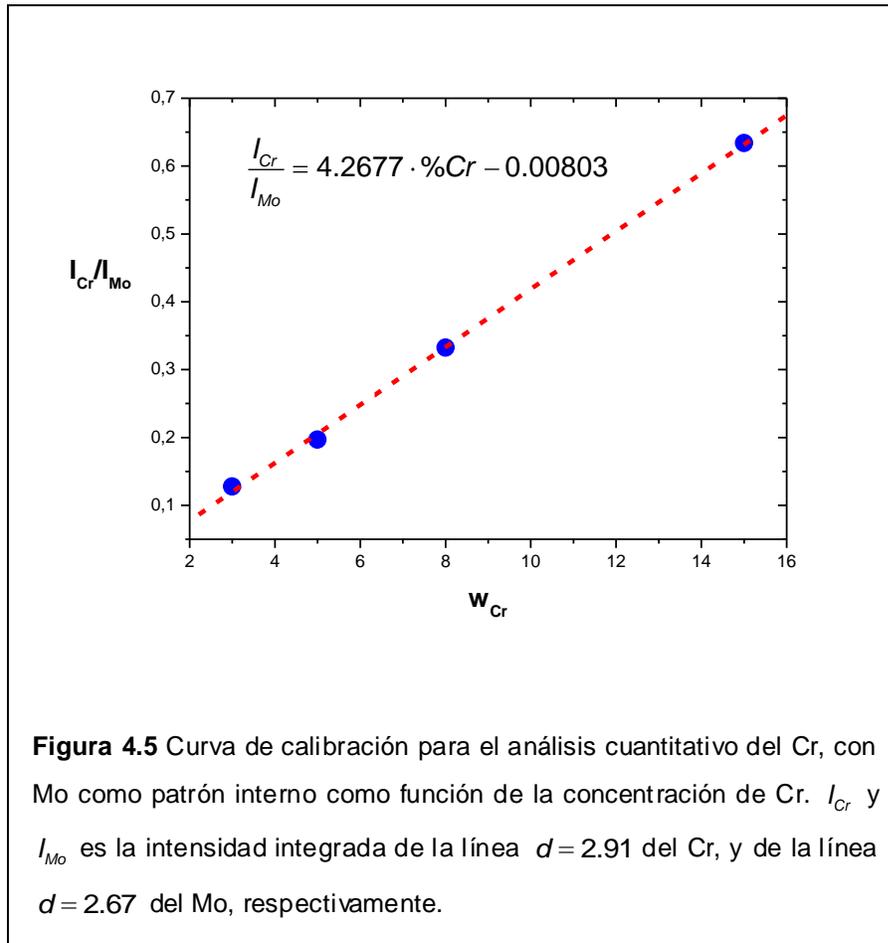
La relación entre la fracción en peso de Cr en la aleación Cu–Cr y en la mezcla Cu–Cr–Mo es:

$$w'_{Cr} = w_{Cr}(1 - w_{Mo})$$

Ecuación 4.3

La curva de calibración se obtiene midiendo muestras que tengan una concentración conocida de la fase Cr y una cantidad constante del patrón, Mo. La relación entre las intensidades de Cr y Mo y la curva de calibración se muestra en la Figura 4.4 y Figura 4.5, respectivamente.





Una vez establecida la curva de calibración, la concentración de Cr en una muestra desconocida se obtiene midiendo simplemente la relación $\frac{I_{Cr}}{I_{Mo}}$ en una muestra compuesta que contenga la muestra desconocida mezclada con la misma cantidad de muestra patrón que la usada en la calibración. Los resultados se presentan a continuación.

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos a partir de una mezcla formada con 8%pesoCr. La columna derecha contiene el porcentaje de Cr que ha ingresado a la matriz de Cu, relativa a la concentración inicial. En la Tabla 4.2 la concentración final corresponde al Cr que se ha diluido al interior de la matriz de Cu en una aleación con 8 h de molienda.

Tabla 4.1 Porcentaje de Cr que ingresa en solución en función del tiempo de molienda.

Tiempo de molienda (h)	%Cr	Concentración lograda
0.5	34.6	Cu – 2.8%pesoCr
2	50.9	Cu – 4.1%pesoCr
4	64.8	Cu – 5.2%pesoCr
8	48.4	Cu – 3.9%pesoCr
16	15.4	Cu – 1.2%pesoCr
32	30.6	Cu – 2.4%pesoCr

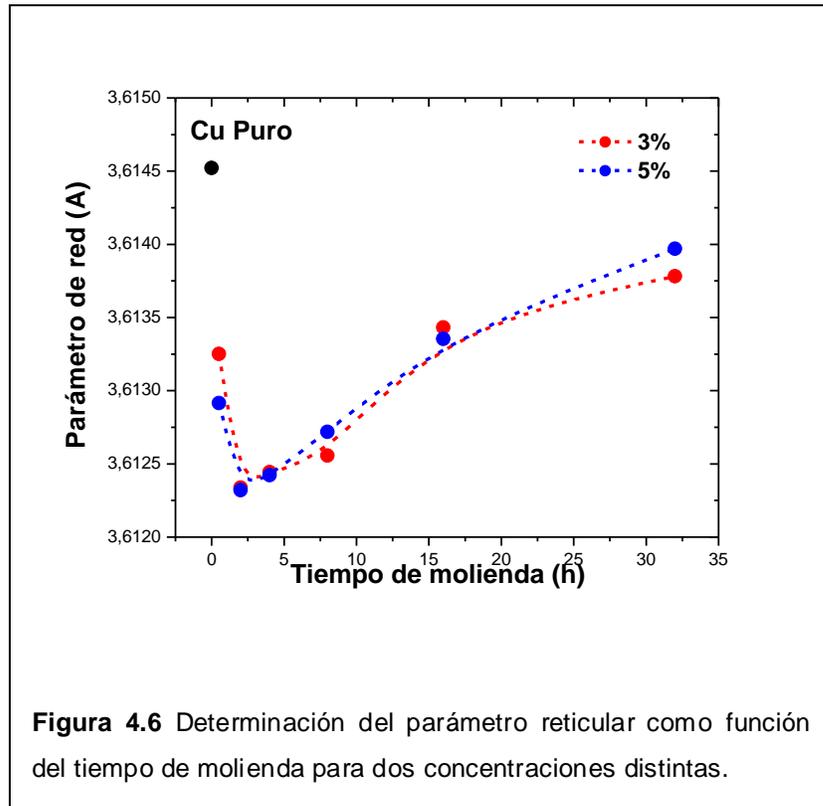
Tabla 4.2 A la izquierda, concentración inicial de la mezcla previa a la molienda. A la derecha, concentración alcanzada por la solución posterior a la molienda.

Concentración inicial %	Concentración final %
3	2.4
5	3.2
8	3.8
15	4.9

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la aplicación del método de Cohen para cada una de las reflexiones en función de los tiempos de molienda y concentración de Cr. Se probó con dos funciones de extrapolación distintas: $\frac{\Delta d}{d} \propto \cos^2 \theta$ y $\frac{\Delta d}{d} \propto \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta}$ llegando a resultados muy similares. El parámetro reticular observado cuenta con un margen de confiabilidad de: $a_0 = a_0 \pm 0.00001$.

4.1.3.2 Determinación de la variación del parámetro reticular del cobre

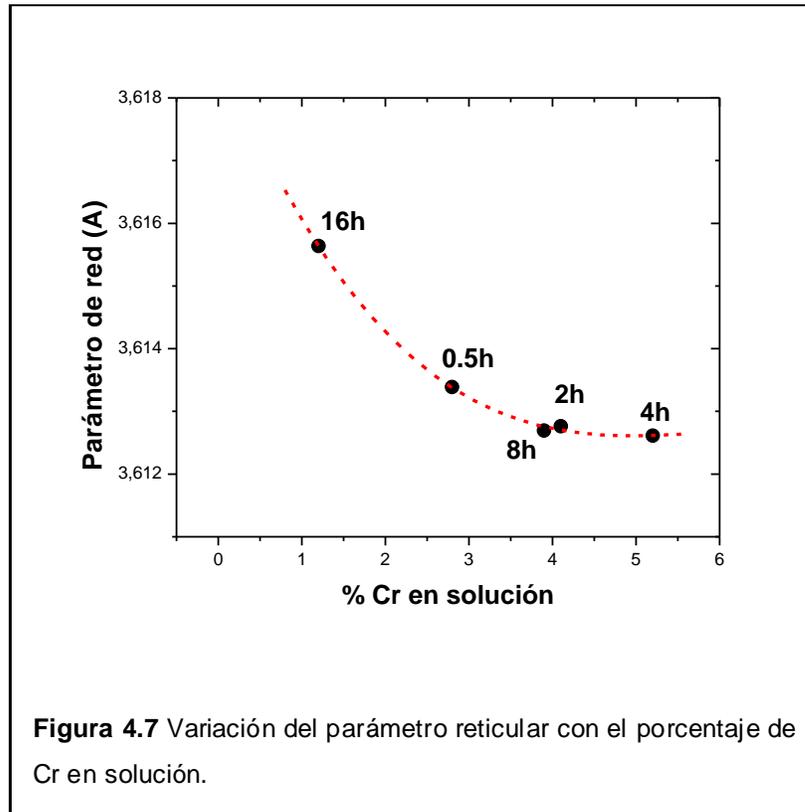
Se calculó el parámetro de red tanto para las moliendas como para el cobre puro. La variación del parámetro de red con el tiempo de molienda se muestra en la Figura 4.6. A partir de los cálculos se llega a un valor bastante cercano al referenciado en [6] ($a = 3.6146 \text{ \AA}$ a 25°C), $a_{\text{puro}} = 3.6145 \text{ \AA}$. Iniciada la molienda, en el caso de la aleación Cu-3%pesoCr se observa que el parámetro reticular disminuye rápidamente y aumenta otra vez en torno a las 4 h de molienda. Después de 4 h, el parámetro reticular no presenta variaciones considerables y tiende a estabilizarse. Este comportamiento lo presenta también la aleación Cu-5%pesoCr.



La variación del parámetro reticular se relaciona, entre otras cosas, con aumentos de solubilidad y cambios en la concentración de la solución. El método del patrón interno confirma este antecedente. La molienda mecánica otorga la energía necesaria para promover el ingreso de Cr al interior del Cu más allá de los límites termodinámicos permisibles. El resultado muestra que transcurrido apenas media hora de molienda la concentración de la solución es Cu-2.8% pesoCr y comienza a disminuir a partir de las 4 h de molienda. Es posible inferir entonces que existe un tiempo de molienda crítico, t_c en torno a las 4 h que permitiría extender la solubilidad. De este modo la absorción de Cr

por parte del Cu ocasiona un aumento en la concentración de soluto y la consecuente disminución del parámetro reticular.

La variación del parámetro de red es un indicativo de que el desorden que se produce al interior de la red de un cristal sometido a molienda mecánica se debe al intercambio de las posiciones que ocupan los átomos de cobre y cromo al interior del cristal. Algunos estudios [29] establecen que cuando un átomo de soluto ocupa la posición de un átomo de solvente el parámetro reticular aumenta mientras que la formación de vacancias provoca que dicho parámetro disminuya. De acuerdo a esto es posible afirmar que, transcurrida las primeras 4 h de molienda, el AM causa vacancias en la red del cobre y transcurrido este tiempo el cromo podría estar ocupando esas vacancias que han quedado disponibles. Después de las 4 h no vuelven a producirse vacancias y durante el tiempo restante el cromo intenta reordenarse para ocupar los sitios que aún quedan libres. Esta ausencia de vacancias provocaría una saturación de la matriz de cobre y lo que constituye una respuesta a los resultados que arroja la metodología del patrón interno.

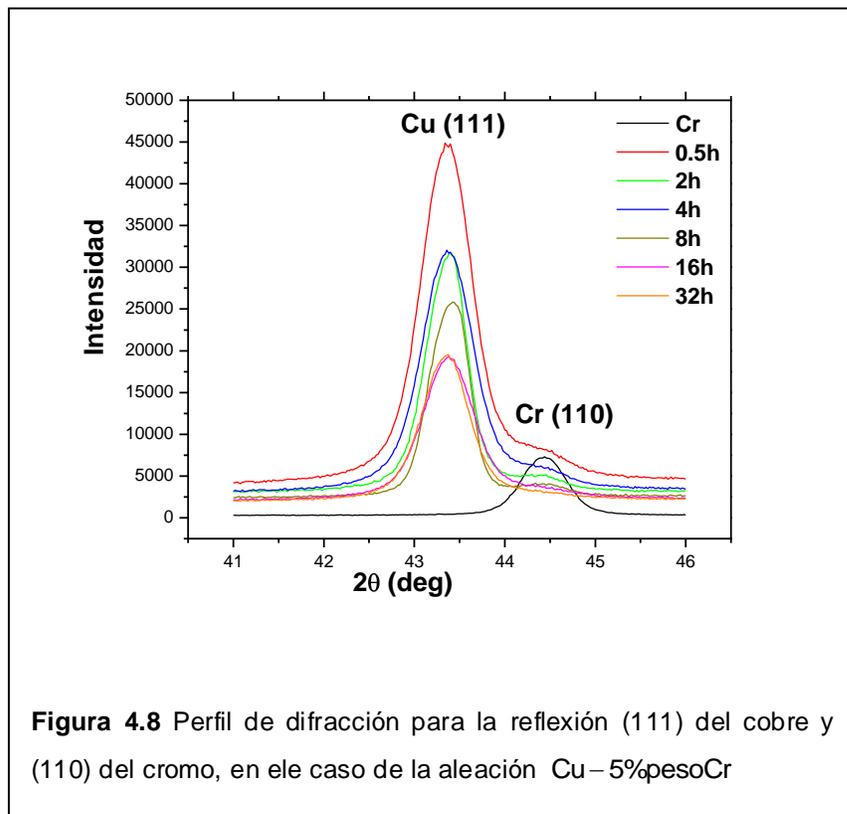


Note que en la Figura 4.7 que el parámetro reticular tiende a un valor constante en $t_c = 4 h$, que corresponde entonces al tiempo óptimo de molienda. En este punto $a_c = 3.6126 \text{ \AA}$ y la solución es ahora una solución sobresaturada, cuya concentración es Cu – 5.2% pesoCr .

Por otro lado, si se preparan mezclas con distinta cantidad de Cr, podría pensarse que a mayor porcentaje de Cr inicial la aleación contendrá mayor cantidad de Cr en solución. De la Tabla 4.2 vemos que esto no ocurre. Por más alto que sea el porcentaje inicial, la sobresaturación está determinada por el

tiempo que dura la molienda y no por la concentración inicial. Así, por ejemplo, la aleación fabricada a partir de una mezcla con 15%pesoCr sólo acepta un 4.9%peso de Cr en solución.

El método del patrón interno demuestra además que existe una cantidad definida de cromo libre dentro de la solución Esto provoca que exista una mayor probabilidad de que los rayos X encuentren zonas con suficiente cromo para difractar lo que imposibilita la desaparición total de los máximos de difracción.

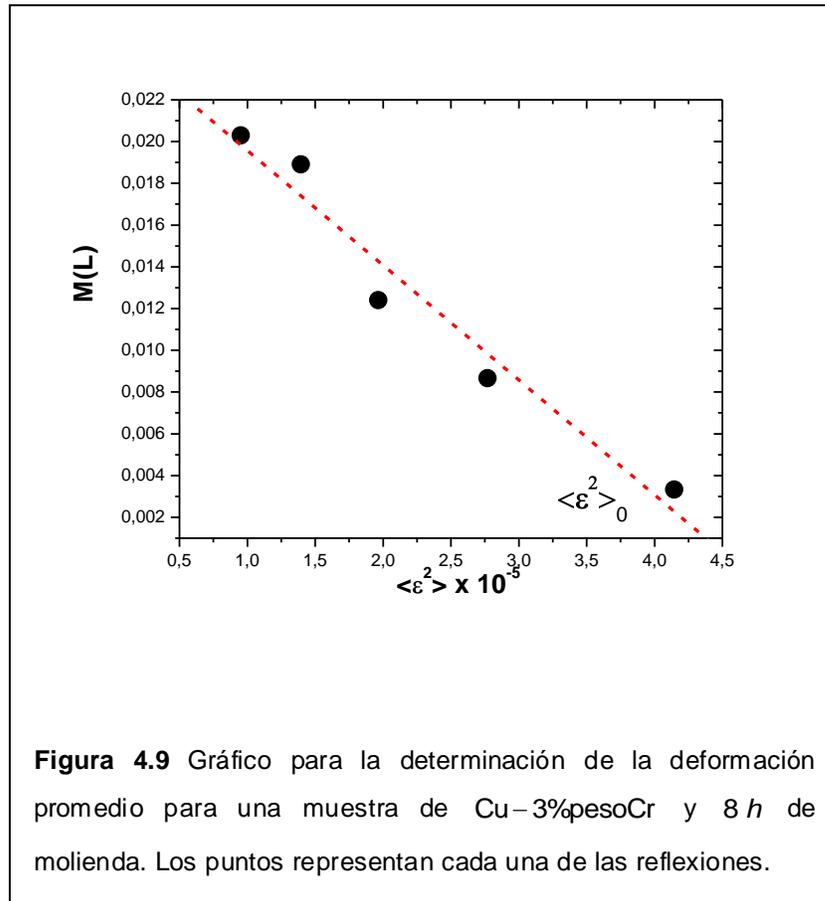


La Figura 4.8 muestra la evolución de los máximos de difracción de los planos (111) y (110) para el cobre y para el cromo, respectivamente conforme transcurre el tiempo de molienda para la aleación Cu-5%pesoCr. Podría pensarse que la desaparición de la reflexión del Cr es una evidencia experimental de que el cromo se ha diluido completamente al interior de la red cristalina del cobre. Suryanarayana [30] expone hasta 7 razones por las que la desaparición de los picos del soluto no es suficiente prueba para demostrar la obtención de una auténtica solución sólida. Entre ellas destaca el hecho de que el ensanchamiento observado en los picos tiende a disminuir la intensidad de éstos por lo que los del soluto, que normalmente es la fase minoritaria, pueden quedar ocultos por el espectro. También, durante el aleado, las partículas van disminuyendo su tamaño o mejor dicho, el tamaño de la fase libre o independiente de soluto va disminuyendo. La técnica de difracción de rayos X es muy sensible a este efecto, ya que la mínima fracción detectable ha de aumentar cuando ésta reduce su tamaño de partícula. La presencia de elementos contaminantes, la sensibilidad de los rayos X al número atómico a través de su factor de dispersión son antecedentes que se deben tener presentes. La utilización del MEB tampoco ayuda a resolver la cuestión porque, aunque las partículas presenten un aspecto homogéneo, esto sólo quiere decir que el tamaño de la dispersión del soluto es más pequeño que la resolución espacial del microscopio. Sólo con la ayuda de otras técnicas como la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución), HRTEM,

espectroscopía Mössbauer, EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), XANES (X-ray Absorption Near Edge), se puede concluir la consecución o no de verdadera aleación a nivel atómico.

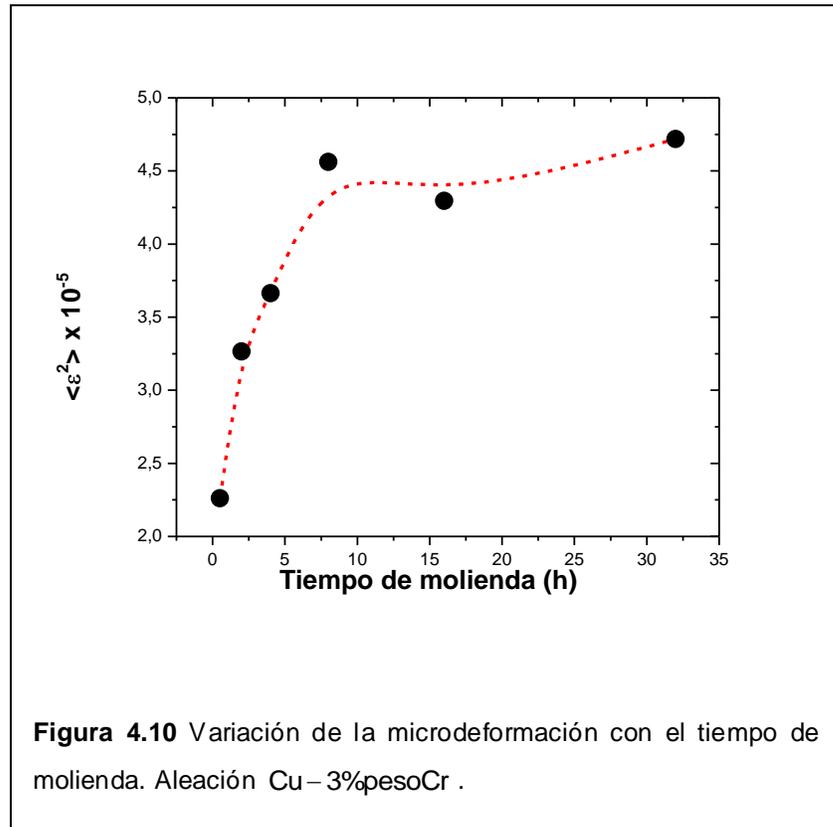
4.1.3.3 Determinación del valor promedio de microdeformación

Con ayuda de la expresión 2.23 ($A_L = A_L^S A_L^D = A_L^S \exp -2\pi^2 L^2 K^2 \langle \varepsilon^2 \rangle$) es posible determinar el valor promedio de microdeformación $\langle \varepsilon^2 \rangle$, graficando la pendiente de dicha ecuación en función del cuadrado de la longitud de columna L^2 , ver Figura 4.9.



Tal como se aprecia en la Figura 4.10 la microdeformación crece a medida que se prolonga el tiempo de molienda debido principalmente a los defectos que se introducen en la red del cristal. La disminución del dominio cristalino se produce porque la deformación plástica multiplica el número de dislocaciones en el material. El comportamiento de estas dislocaciones puede ser muy variado. Dicha deformación podría promover la formación de paredes densas de dislocaciones dentro de un grano o agrupamiento desordenado dentro del grano, etc. Estos comportamientos tienen como consecuencia final la formación de celdas de dislocaciones por aniquilación o recombinación para reducir la

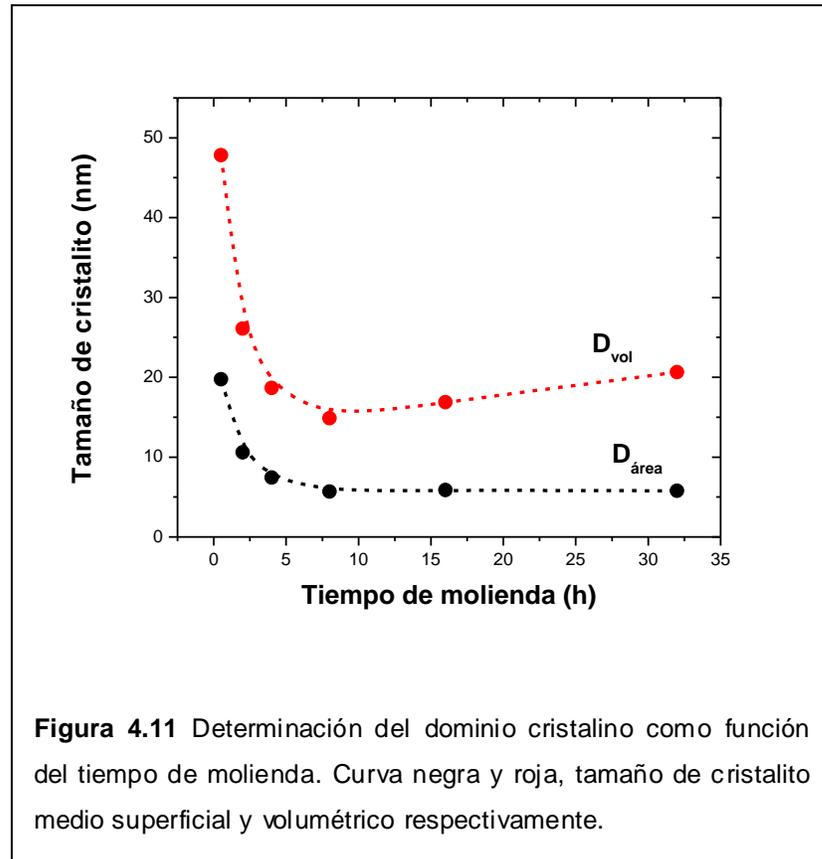
energía del sistema y que dan lugar a una estructura de subgranos dentro del grano original y por tanto una disminución del tamaño efectivo de la zona de coherencia cristalina [31,32]. Por otro lado, el aumento de las tensiones residuales en el material viene originado por los campos de tensiones asociados a las dislocaciones y su multiplicación. Esta situación no es sostenible de manera indefinida y por tanto ambas magnitudes alcanzan valores de saturación a partir de las 8 h de molienda, (por ejemplo como muestra la Figura 4.10) de unos 5 nm en el caso del cristalito superficial y de 15 nm en el caso del cristalito volumétrico. Por su lado el valor de saturación de la microdeformación es de 4.5×10^{-5} . El comportamiento que presenta la deformación, a pesar de tender a estabilizarse presenta variaciones después de las 8 h de molienda, que están en acuerdo con lo que han expresado otros autores [33] cuando se obtienen aleaciones por AM. Este comportamiento puede asociarse a dos fenómenos: por una parte, las dislocaciones, en materiales altamente deformados pueden arreglarse en configuraciones en las que son aniquiladas, disminuyendo con ello la microdeformación y, por otra parte, la ocurrencia de fenómenos de recristalización dinámica, ya que los polvos al deformarse plásticamente en una gran cantidad, promueven un descenso de la temperatura de recristalización del cobre, lo que sumado al incremento de la temperatura del sistema molienda-partículas, permite fenómenos de ablandamiento y endurecimientos continuos.



4.1.3.4

Determinación del tamaño promedio de partícula

La Figura 4.11 muestra que para tiempos de molienda menores a 1 h, el tamaño promedio de partículas disminuye drásticamente.



Cuando el dominio cristalino y la microdeformación alcanzan valores de saturación la deformación plástica deja de estar presente. Esto quiere decir que los procesos de fractura y de soldadura tienen la misma cinética y entran en equilibrio, manteniendo los valores del dominio cristalino y microdeformación. Este equilibrio trae consigo también la homogeneización de la microestructura partir de las 8 h de molienda haciendo cada vez más difícil distinguir los elementos de partida dentro de cada partícula.

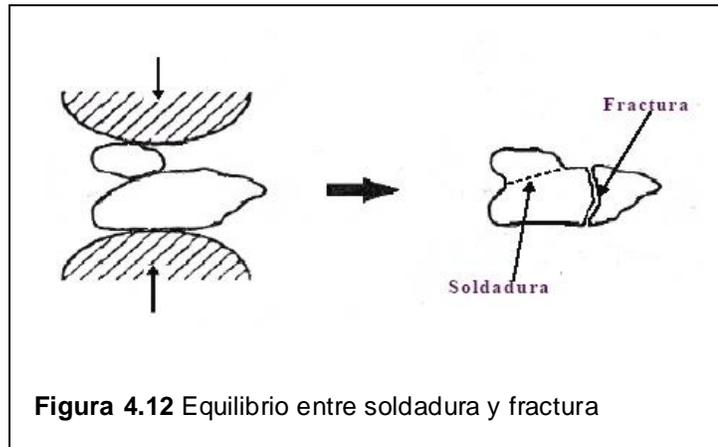


Figura 4.12 Equilibrio entre soldadura y fractura

4.1.3.5 Efecto de la acción del molino Planetario sobre la microdeformación y el tamaño de partícula

El aumento de microdeformación y la disminución en el tamaño del dominio cristalino están relacionados con la deformación en frío introducida por la acción de los choques de los medios de molienda con el contenedor y la mezcla. Sin embargo haciendo una evaluación experimental del molino se llegó a la conclusión que las deformaciones introducidas al interior del material son producidas no por las colisiones polvo-bolas-contenedor sino que por el fenómeno de fricción presente en la dinámica del molino planetario. El fenómeno de fricción proporciona menor energía que el fenómeno de colisión. Por lo tanto debiera esperarse que las deformaciones introducidas al material fueran mucho menores que si empleáramos, por ejemplo, un molino SPEX.

Se estima que las bolas dentro de un molino SPEX pueden alcanzar una velocidad de 5 m/s, las cuales principalmente, impactan directamente al material [30] en cambio, en un molino planetario, la condición de desprendimiento de la bola de la pared del contenedor, y por tanto, la existencia de impacto, depende de la razón entre los radios y velocidades angulares del contenedor y del disco exterior [35,36] Ecuación 4.4 [37]

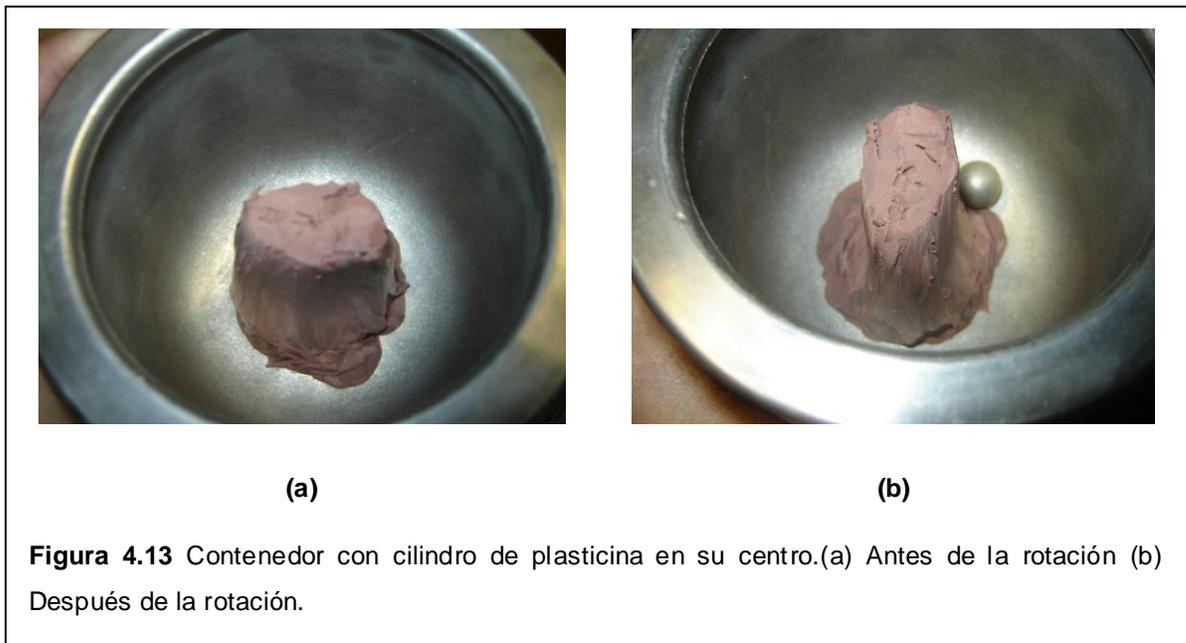
$$\cos \alpha_d = \frac{-r\omega^2}{R\Omega^2} \quad \text{Ecuación 4.4}$$

Donde r es el radio del contenedor, R radio del disco exterior, ω velocidad angular del contenedor, Ω velocidad angular del disco exterior y α_d ángulo de desprendimiento de la bola.

Para el caso del molino planetario Fritsch Pulverisette 5 los parámetros son los siguientes: $r = 0.038 \text{ m}$ $R = 0.12 \text{ m}$ y $\frac{\omega}{\Omega} = 2.23$. Empleando la expresión 4.4 obtenemos el valor $\cos \alpha_d = -1.57$, por tanto, según este modelo, la bola no se desprenderá de la pared del contenedor por lo cual, no existe colisión.

Para corroborar lo anterior, en un contenedor vacío se colocó un cilindro de plasticina, al que se le incorporó una bola de $\varnothing 9.5 \text{ mm}$. Se hizo girar el disco

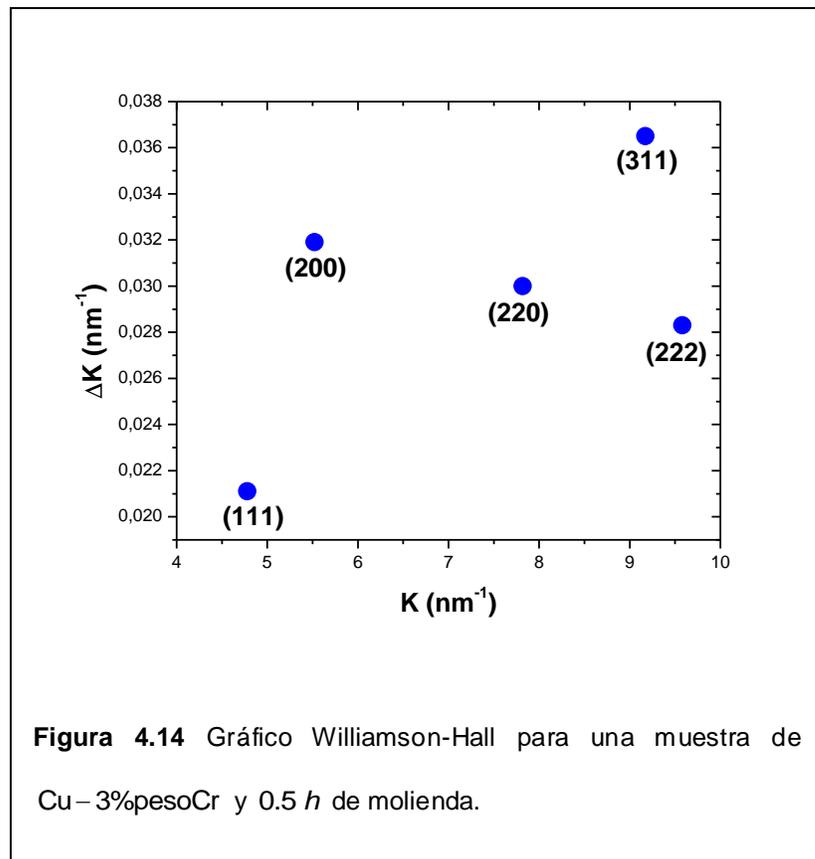
exterior en un rango de velocidades que abarcó desde las 50 a 300 rpm . Al abrir el recipiente se encontró que la plasticina permanecía intacta, sin ningún rastro de impacto, lo que es señal inequívoca de que la bola nunca se desprendió de las paredes del contenedor.



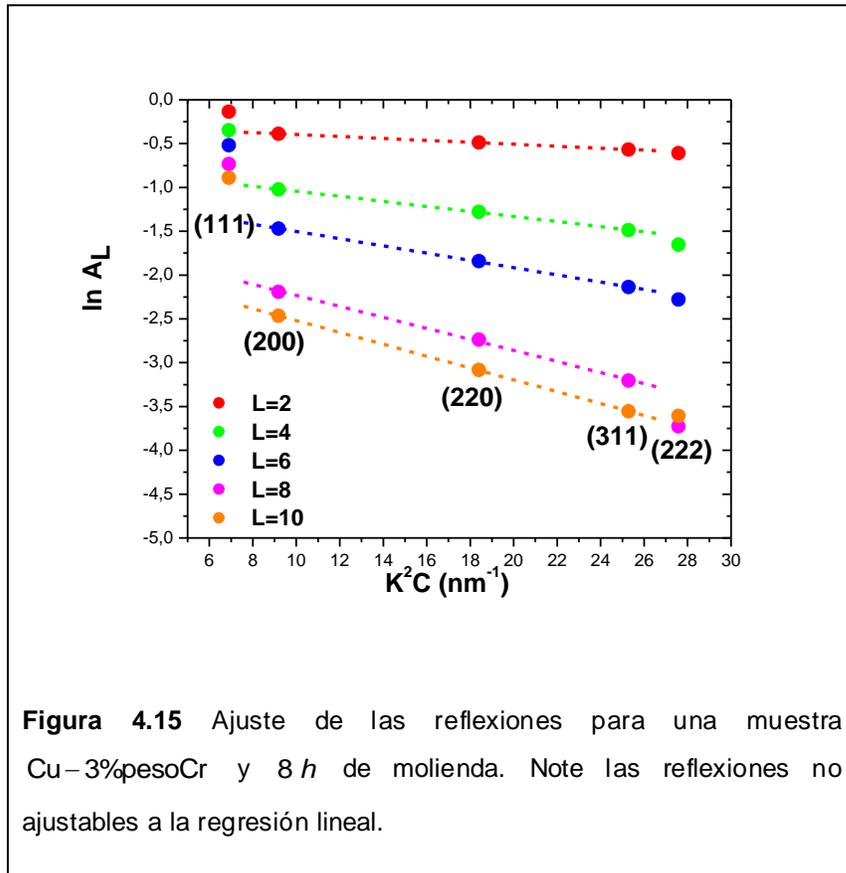
4.1.3.6 Efecto de los factores de contraste sobre la microdeformación y el tamaño de partícula

Explicar el fenómeno de microdeformación y variación del dominio cristalino por medio de factores de contraste constituye una herramienta útil a la hora de ajustar los coeficientes de Fourier. La metodología de Williamson-Hall muestra que los puntos de la Figura 4.14 no se ajustan a una regresión lineal. Este

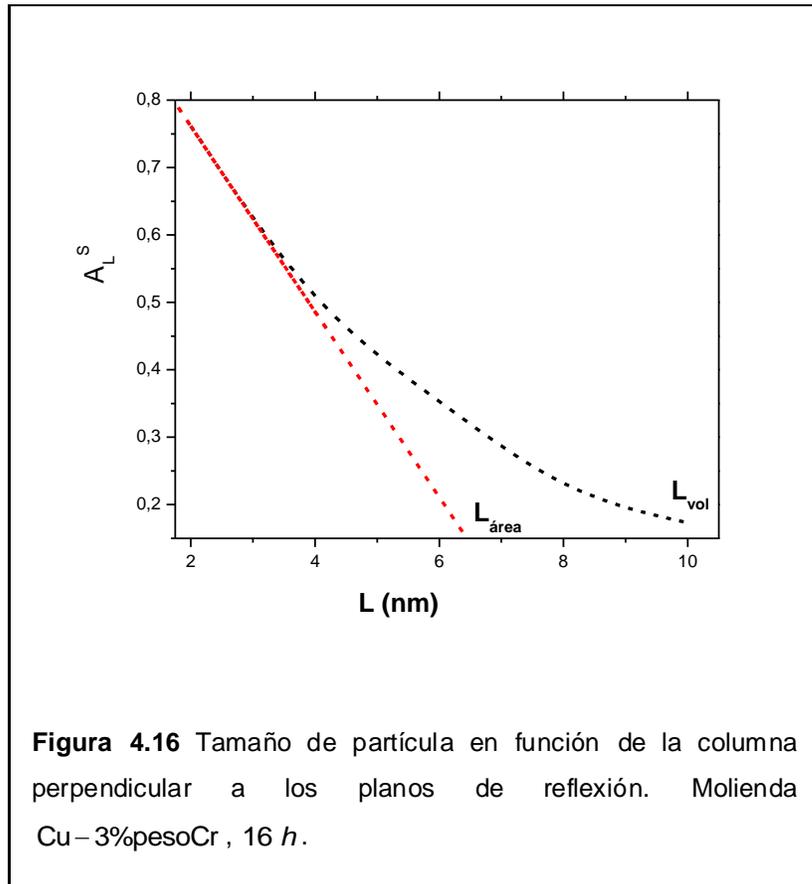
hecho es un antecedente del carácter anisotrópico de la deformación del material en estudio. El cobre es un material anisotrópico. Esto quiere decir que cuando se le somete a esfuerzos tales como laminación, ECAP, AM, etc., la deformación experimentada por el cobre es distinta dependiendo de la dirección en la que se le mida. La Figura 4.14 representa la variación del ensanchamiento debido a la muestra en función del vector de difracción. Los valores de ensanchamiento muestran una marcada dispersión o dicho de otro modo el ensanchamiento de los picos de difracción no son funciones monótonas del ángulo de difracción y como causa de ello los máximos de difracción presentan una asimetría en torno a ΔK .



La metodología de Warren y Averbach modificada fue aplicada a una muestra Cu–3%pesoCr con 12 h de molienda. Los resultados representados en la Figura 4.15 arrojan que, a pesar de considerar los factores de contraste de las dislocaciones hay dos reflexiones fuera de la línea de ajuste: estas reflexiones corresponden a los planos 111 y 222. Note que la reflexión del plano (111) se ubica mucho más arriba que la línea de ajuste mientras que la reflexión del plano (222) se ubica mucho más abajo. Esto constituye un antecedente de un ensanchamiento adicional del perfil de difracción que puede ser atribuido a una diferencia de tamaño de los cristalitas. De este modo la dirección 111 podría presentar dominios mucho más pequeños que los de la dirección 200. Como consecuencia de ello los valores de $\langle C \rangle$ en las direcciones (111) y (222) debieran ser iguales entre ellos pero distinto al valor expuesto en la Tabla 2.8, $\langle C \rangle_{111, 222} = 0.0993$. Para los efectos de cálculo sólo se consideraron aquellas reflexiones ajustables al modelo de Warren y Averbach modificado.



Como se describe en la sección 2.4.5.5 A_L^S es la componente real del coeficiente de Fourier que describe el ensanchamiento debido al dominio cristalino. A_L^S versus L entrega el valor medio de columna volumétrico y superficial, ver Figura 4.16. Hay que recordar que la longitud de columna promedio puede traducirse a tamaño promedio de partícula siempre y cuando todos los cristalitos de la muestra estudiada presenten la misma forma.



A continuación se presentan los valores de columna y cristalito promedio para una aleación en función del tiempo de molienda y concentración. Todos los valores están en nm. La concentración de la Tabla 4.3 corresponde al porcentaje de cromo que ingresó en la solución

Tabla 4.3 Comparación de los valores medios de longitud de columna y cristalito, superficial y volumétrico respectivamente, como función del tiempo de molienda para una aleación Cu–3%pesoCr .

Tiempo de molienda (h)	$\langle L \rangle_{\text{área}}$	$\langle L \rangle_{\text{vol}}$	$\langle D \rangle_{\text{área}}$	$\langle D \rangle_{\text{vol}}$	$\frac{\langle L \rangle_{\text{vol}}}{\langle L \rangle_{\text{área}}}$
0.5	13.16	35.87	19.73	42.82	2.72
2	7.07	19.56	10.60	26.08	2.76
4	4.95	13.99	7.42	18.65	2.82
8	3.78	11.15	5.67	14.87	2.94
16	3.91	12.65	5.86	16.86	3.23
32	3.85	15.47	5.78	20.63	4.02

Los resultados muestran que los cuatro parámetros, $\langle L \rangle_{\text{área}}$, $\langle L \rangle_{\text{vol}}$, $\langle D \rangle_{\text{área}}$, $\langle D \rangle_{\text{vol}}$, decrecen a medida que se prolongan los tiempos de molienda. Esta variación va acompañada de un aumento en microdureza tal como se muestra en la Figura 4.10. La razón entre la columna promedio volumétrico y superficial se mueve en el rango 2.7 a 4.0. A medida que se prolonga el tiempo de molienda esta razón se acentúa, mientras que varía muy poco con los cambios de concentración.

Tabla 4.4 Comparación de los valores medios de longitud de columna y cristalito, superficial y volumétrico respectivamente, como función de la concentración para una aleación con 8 h de molienda.

% concentración	$\langle L \rangle_{\text{área}}$	$\langle L \rangle_{\text{vol}}$	$\langle D \rangle_{\text{área}}$	$\langle D \rangle_{\text{vol}}$
2.4	3.78	11.15	5.67	14.87
3.2	3.84	11.35	5.76	15.13
3.8	3.77	11.14	5.66	14.85
4.9	3.84	11.34	5.76	15.12

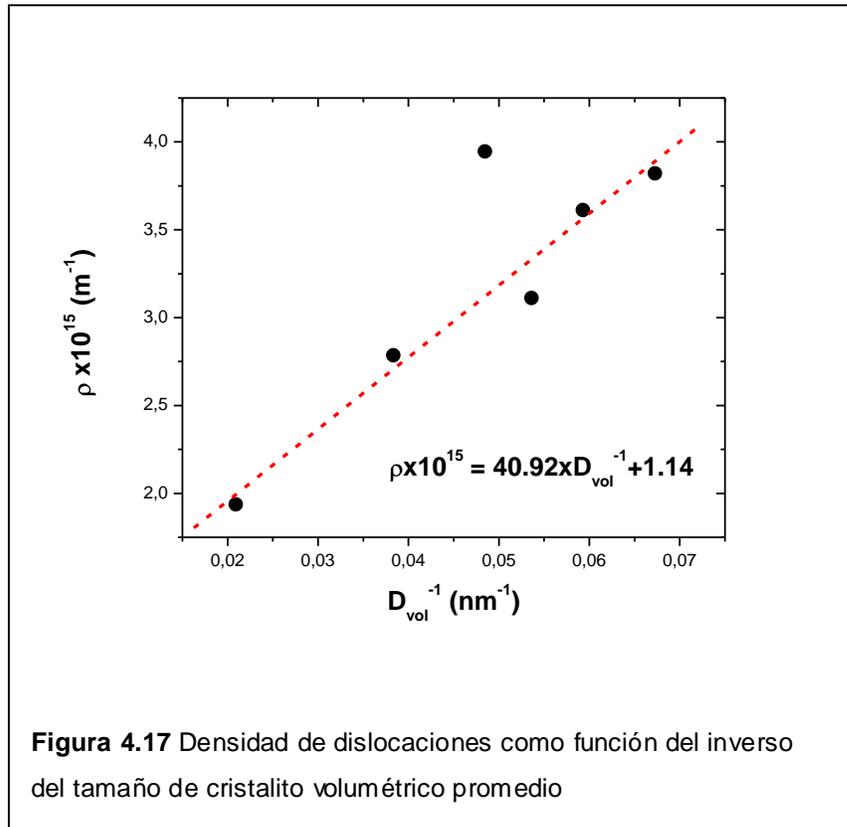
4.1.3.7

Densidad de dislocaciones

La densidad de dislocaciones varía inversamente con el tamaño de cristalito volumétrico, tal como se observa en la Figura 4.17. Este resultado puede ser interpretado [38] como consecuencia de dos efectos independientes. El primero establece que la disminución en el tamaño de grano o cristalito representa la tensión como resultado de los defectos presentes al interior del grano. El segundo plantea que esta variación es proporcional al área específica del límite de grano y por lo tanto es asociado con la tensión acumulada entre estos límites. Podemos decir entonces que un incremento en deformación trae consigo la multiplicación del número de dislocaciones que provocan que el tamaño de cristalito disminuya. El tamaño de grano varía entonces linealmente con la densidad de dislocaciones a medida que se prolongan las moliendas. La función matemática que describe este comportamiento se presenta a continuación:

$$\rho \cdot 10^{15} = 40.92 \cdot \frac{1}{D_{vol}} + 1.14$$

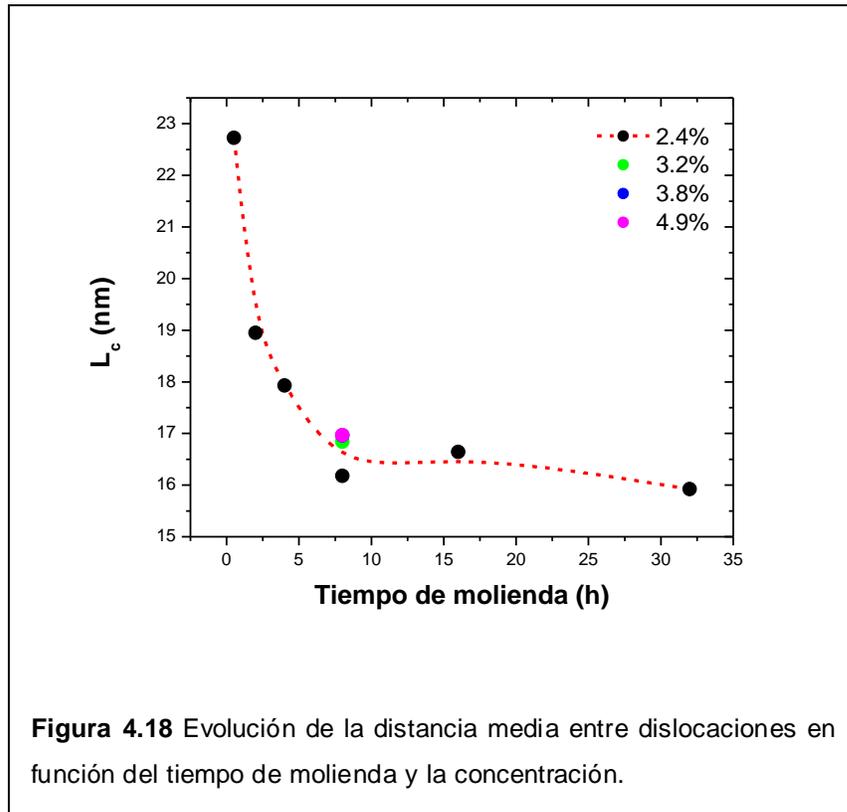
Ecuación 4.5



4.1.3.8

Cálculo de la distancia media entre dislocaciones

Tal como se establece en la sección 2.4.5.6 es posible calcular la distancia media entre dislocaciones siempre que esté disponible el valor de densidad. La Figura 4.18 muestra la variación de la distancia media entre dislocaciones en función del tiempo de molienda y la concentración:

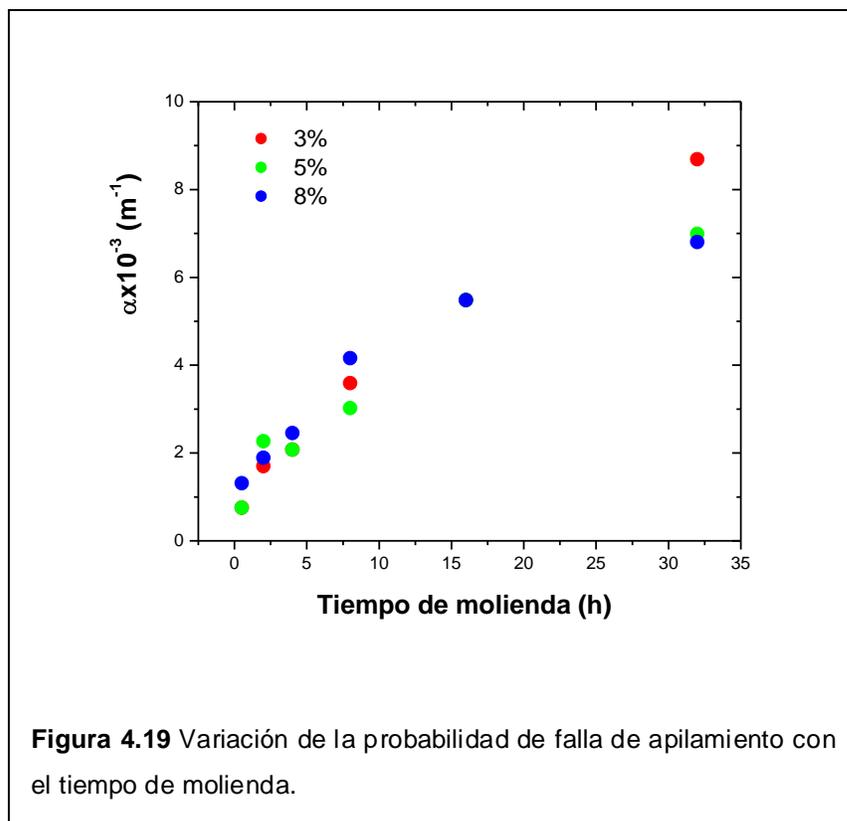


De la Figura 4.18 se desprende que a medida que se prolonga la molienda, la distancia media entre dislocaciones disminuye drásticamente para estabilizarse en torno a las 8 h de molienda. Los cambios de concentración no afectan mayormente a la distancia media pues en torno a las 8 h la solución se encuentra sobresaturada. Si se compara el valor de L_c con la longitud de columna superficial $\langle L_{\text{área}} \rangle$ se observa que la razón entre estas dos variables aumenta y varía de la forma $1.7 < \frac{L_c}{\langle L \rangle_{\text{área}}} < 4.3$. Decir que la razón entre la distancia y longitud de columna es 4.3 significa que la distancia entre

dislocaciones es 4.3 veces más grande que el tamaño de grano y por lo tanto los granos contienen un número pequeño de dislocaciones en su interior.

4.1.3.9 Cálculo de la probabilidad de falla de apilamiento

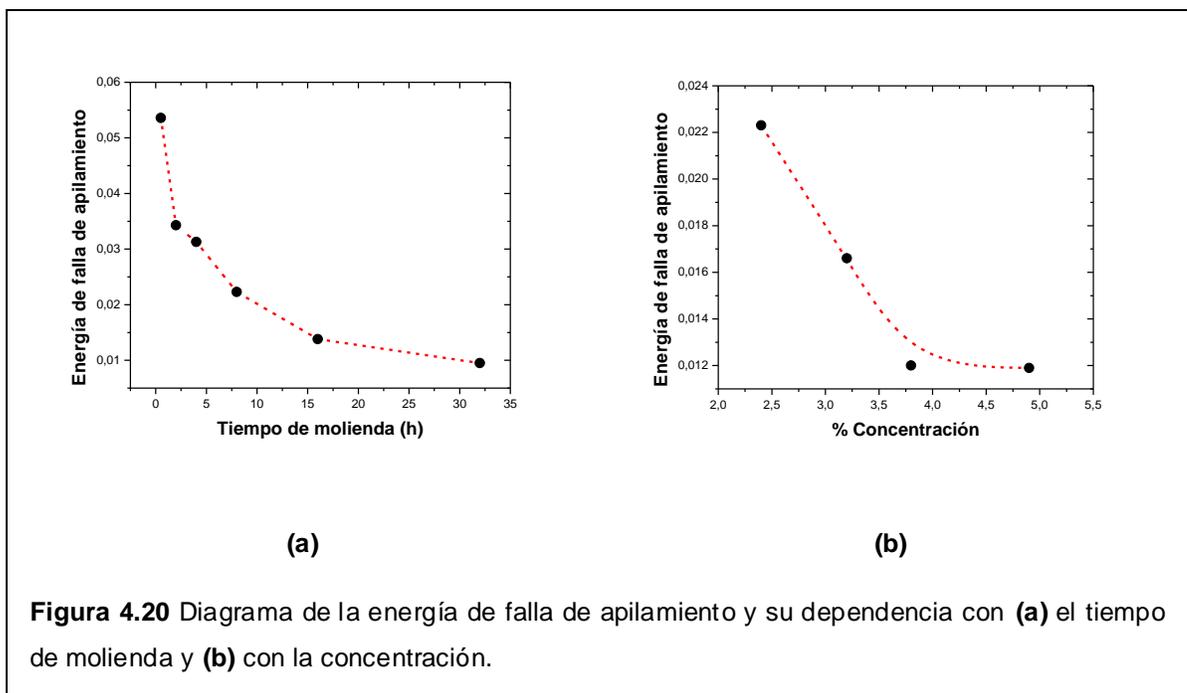
El cambio en la probabilidad de falla se presenta en la Figura 4.19. Se observa que en la medida que se incrementa el tiempo de molienda la probabilidad de falla aumenta porque éste parámetro es función de la energía de impacto sufrida por los polvos metálicos durante la molienda.



El aumento de la probabilidad de falla de apilamiento está relacionado con la cantidad de deformación plástica sufrida por los polvos durante la molienda.

4.1.3.10 Refinamiento estructural y Energía de falla de apilamiento

El comportamiento que sigue el refinamiento estructural puede ser también analizado desde el punto de vista de la energía de falla de apilamiento, EFA.



El gráfico (a) de la Figura 4.20 corresponde a una aleación Cu–3%pesoCr y el gráfico (b) una aleación con 8 h de molienda, respectivamente. En estructuras FCC, como el cobre, los valores de energía de falla de apilamiento dependen de la deformación plástica inducida por el AM y de la composición química. Así, la literatura reporta que cantidades pequeñas de átomos soluto en solución generan descensos en los valores de EFA [37,39]. Este antecedente concuerda con los resultados obtenidos, que se muestran en la Figura 4.20. Se ha demostrado que EFA ejerce una importante influencia en la estructura y propiedades mecánicas de metales y aleaciones con estructuras FCC [40]. Para materiales con baja EFA, la separación entre dislocaciones parciales es grande y la fuerza requerida para la recombinación es alta. Al contrario, cuando EFA es alta, la fuerza necesaria para recombinar es pequeña.

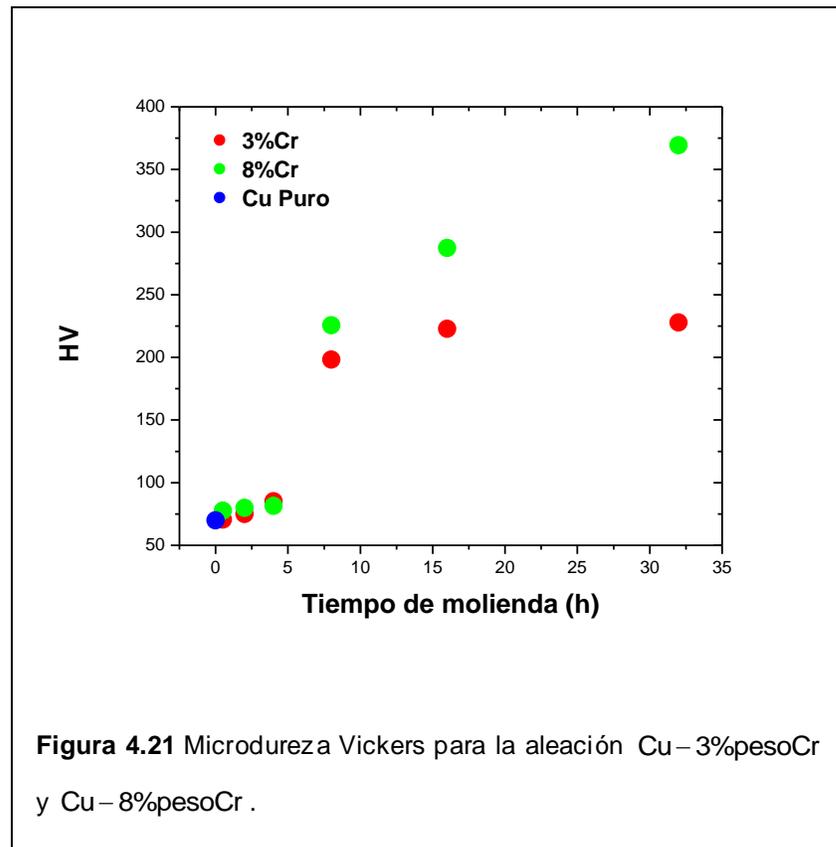
La disminución de EFA trae consigo dos aspectos importantes: por una parte, que el área fallada entre planos compactos es mayor debido a que las dislocaciones parciales están más separadas y, por otra parte, las dislocaciones tienden a disociarse porque el deslizamiento cruzado se ve restringido, producto de los obstáculos al movimiento de las dislocaciones que permanecen con un alto nivel de tensión, de acuerdo a lo esperado [42]. Así, por tanto, el coeficiente de endurecimiento se incrementa. En sistemas metálicos fuertemente deformados, se espera que éste baje su energía interna al generar dislocaciones parciales, lo que conlleva aumento de la probabilidad de falla de apilamiento.

Por otra parte, la energía de superficie total asociada con la falla de apilamiento aumenta con la distancia entre dislocaciones parciales. La separación entre las dos dislocaciones parciales representa en esta forma un equilibrio entre la energía repulsiva de las dislocaciones y la energía de superficie de la falla. El cobre es un ejemplo representativo de un metal con baja energía de falla de apilamiento. La separación calculada de las dislocaciones parciales en el cobre es del orden de doce espaciamentos interatómicos si las dislocaciones extendidas están en la orientación de borde, y de unos cinco espaciamentos interatómicos si se encuentran en la orientación helicoidal. Cuando una dislocación total se convierte en un par de dislocaciones parciales, disminuye la energía de falla de apilamiento por lo tanto deformación de la red.

4.2

Microdureza de la muestra de polvo

Los resultados del ensayo de microdureza Vickers para las muestras Cu-3%pesoCr y Cu-8%pesoCr se presentan a continuación en la Figura 4.21. Se debe tener presente que los valores obtenidos son medidos con respecto a la resina utilizada en la fabricación de las probetas.



Sólo después de las 8 h de molienda la aleación comienza a endurecerse suficiente. Además de los mecanismos de endurecimiento por deformación y

solución sólida presentes en las primeras horas de molienda existe el endurecimiento por encapsulamiento. Este mecanismo fue descrito más arriba y sería la principal causa de endurecimiento después de las 8 h de molienda. La Figura 4.21 deja de manifiesto que, una mayor concentración de cromo, promueve el encapsulamiento y así la dureza. Además no se debe dejar de mencionar que con 32 h de molienda es probable que la muestra se contamine con el desgaste propio de los medios de molienda.

Capítulo 5

Conclusiones

1. El parámetro reticular disminuye con el tiempo de molienda encontrándose un tiempo de molienda óptimo de 4 h.
2. La sobresaturación de la solución queda determinada por el tiempo de molienda y no por la concentración inicial de la mezcla.
3. El ensanchamiento anisotrópico del perfil de difracción del cobre muestra que la microdeformación crece con el tiempo de molienda. Sin embargo en torno a las 8 h tiende a estabilizarse.
4. El aumento del tiempo de molienda provoca un refinamiento en la microestructura (disminución del dominio cristalino) y un aumento de la microdeformación.
5. A tiempos mayores de molienda, comienza a primar el mecanismo de endurecimiento por deformación sobre el de solución sólida.

6. La energía de falla de apilamiento disminuye tanto con los tiempos de molienda y la concentración
7. El endurecimiento de la aleación se debe a la presencia de fallas de apilamiento. Además existe un endurecimiento por solución sólida lo que facilita el proceso de fractura y el refinamiento nanoestructural.
8. Debido a la presencia de defectos cristalinos principalmente, tamaños de granos nanométricos, fallas de apilamiento y dislocaciones, la energía interna de las partículas de cobre aumenta.
9. La molienda mecánica en el molino planetario Fritsch Pulverisette 5 está regida principalmente por el fenómeno de fricción.

Referencias

- [1] C. Suryanarayana. Mechanical Alloying and Milling. 1st Edition, Marcel Dekker. USA. (2004)
- [2] O. N. Senkov; F. H. Froes; V. V. Stolyarov; R. Z. Valiev; J. Liu. Scripta Mater. (1998)
- [3] Y. Ogino; T. Yamasaki; S. Maruyama; R. J. Sakai. Non-Cryst Solids. 117/118, 737-740 (1990)
- [4] A. K. Bhattachary and E. Artz. Scripta Metall. Mater. Vol. 28, 395 (1993)
- [5] L. Lü and M.O. Lai (1998)
- [6] Landolt-Bornstein Tables, New Series. Group II. Structure Data of Elements and Intermetallic Compounds, Vol. 6, Springer-Verlag, New York (1971)
- [7] Apuntes: Aleaciones de cobre para intercambiadores. Universidad Técnica de Valencia.
- [8] Handbook de metalurgia. Software.
- [9] H. P. Klug; A. Leroy E. X ray diffraction procedures. Mellon Institute of Science. 2nd Edition. (1974)
- [10] R. Delhez; Th. Keijsers H & E. J. Mittemeijer. Accuracy in powder diffraction, Natl. Bur. Stand. Spec. Publ. 567 (Editado por Bloch S. & Hubbard C.R). 212-253 (1980)
- [11] E. Estévez-Rams; J. Martínez; A. Penton-Madrugal & R. Lora-Serrano. Phys. Rev. B, 63, 54109-54119. (2001)
- [12] R. W. Chan; P. Haasen. Physical Metallurgy. North-Holland. Cuarta Edición. Holanda, p. 1.710 (1996)
- [13] T. Ungar, S. Ott; P.G. Sanders, A. Borbely and J.R. Weertman. Acta Mater. 10 3693. (1998)
- [14] M. Wilkens. Fundamental Aspects of Dislocation Theory. Ed. by J. A. Simmons, R. de Wit and R. Bullough. Vol. II. No. 317. 1195. (1970)
- [15] M. A. Krivoglaz. X-ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals (1996)
- [16] G. Cagliati; A. Paletti and F.P. Ricci. Nucl. Instrum. 3 223 (1958)
- [17] P. Klimanek and R. Kuzel Jr. J. Appl. Cryst. 21. 59 (1988)
- [18] T. Ungár; I. Dragomir; A. Revesz and A. Borbely. J.Appl. Cryst. 32,992. (1999)
- [19] T. Ungar. Strain Broadening Caused by Dislocations. Institute for General Physics. (1997)
- [20] J. Gubicza; G. Ribárik; G. R. Goren-Muginstein; A. R. Rosen; T. Ungár. The density and the character of dislocations in cubic and hexagonal polycrystals determined by X-ray diffraction. (2001)
- [21] B. E. Warren, X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading MA. (1969).

- [22] N. M. Schmelzer; M. S. Loffler; C. E. Krill; A. Fitch and R. Hempelmann. *J. Phys. Chem.* (2000)
- [23] C. E. Krill and R. Birringer. *Phil. Mag.* 77, 621. (1998)
- [24] M. Wilkens. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2,359. (1970)
- [25] R. Adler; H. Otte; Y. C. Wagner. *Met Trans.*1. 2.375-2.382. (1970)
- [26] R. P. Reed; R. E. Schramm. *J. Appl. Phys.* 45:1 4705-4711. (1974)
- [27] J. J. Paquin. *Diseño de matrices. Montaner y Simón* 5 A. Barcelona. (1979)
- [28] J. D. Martin. *Using X Powder: A software package for Powder X-Ray diffraction analysis.* www.xpowder.com D.L. GR 1001/04. ISBN 84-609-1497-6. 105 p. (2004)
- [29] R. A. Varin; J. Bystrzycki and A. Calka. *Intermetallic.* 7 917. (1999)
- [30] C. Suryanarayana. *Mechanical Alloying and Milling. Progress in Materials Science*, vol. 46. pp. 1-184. (2001)
- [31] Y. Kimura; S. Takaki. *Microstructural Changes During Annealing of Work-Hardened Mechanically Milled Metallic Powders. Materials Transactions*, vol. 36, nº 2, pp. 289-296 (1995)
- [32] C. Koch. *Síntesis of Nanostructured Materials by Mechanical Milling: Problems and Opportunities. Nanostructured Materials*, vol. 9, pp. 13-22. (1997)
- [33] I. Lucks; P. Lamarter; E. J. Mittemeijer. *Acta Mater.* 49. 2.419-2.428. (2001)
- [34] C. Suryanarayana. *Mechanical Alloying and Milling. 1st Edition*, Marcel Dekker. USA. 2004.
- [35] M. Abdellaoui; E. Gaffet. *The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill mathematical treatment. Acta metal. mater.* 43 1087-1089. (1995)
- [36] P. Le Brun; L. Froten, L. Delaey. *The modeling of the mechanical alloying process in a planetary ball mill: comparison between theory and in-situ observations. Mater. Sci. Eng A* 16175-82. (1993)
- [37] R. Adler; H. Otte; C. Wagner. *Met Trans.*1. 2.375 - 2.382. (1970)
- [38] H. H. Tian; M. Atzmon. *Acta Mater.* 47. 1255. (1999)
- [39] P.C. J. Gallagher. *Metall. Trans* 1. 2.429 - 2.461. (1970)
- [40] A. M. Cuitiño. *Mat. Sci. Eng. A* 216 194 – 116 (1996)
- [41] R. W. Hertzberg. *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials.* Jhon Wiley & Sons. Tercera Edición, EE.UU. pp. 15-17. (1989)
- [42] X. K. Sun; H. T. Cong; M. Sun; M. C. Yang. *Metall. Mater. Trans. A* 31. 1.017-1.024. (2000)
- [43] C. Suryanarayana. 24-27. (2002)
- [44] R. Valiev. *Nat. Mater.* 3 511-516. (2004)
- [45] Y. Zou; S. Saji; K. Kusabiraki. *J. Mater. Sci. Lett.* 20 2.039-2.041. (2001)
- [46] A. P. Tsai; T. Kamiyama; Y. Kawamura; A. Inoue; T. Masumoto. *Acta Mater.* 45 1.477-1.487. (1997)

- [47] R. I. Wu; G. Wilde. J. H. Perepezko. *Mater. Sci. Eng.* 301. 12-17. (2001)
- [48] N. Bassim; C.S. Kiminami; M.J. Kaufman. *J. Non-Cryst. Solids* 273. 271-276. (2000)
- [49] A. Inoue; *Nanostruct. Mater.* 6. 53-64. (1995)
- [50] L. Wang; L. Ma; H. Kimura; A. Inoue. *Mater. Lett.* 52. 47-52 (2002)
- [51] D. V. Louzguine; A. R. Yavari; A. Inoue. *J. Non-Cryst. Solids* 316. 255-260. (2003)
- [52] M. G. Gebakan; O. Uuzun. *J. Materials Proc. Tech.* 153-154. 829-832. (2004)
- [53] X. Wang; J. Zhao; J. He. Investigation on the microstructure and mechanical properties of the spray-formed Cu–Cr alloys (2007).

Anexo

Anexo A

Plano de la matriz de extrusión

